

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MAYARA PADOVAN DOS SANTOS

ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO REDOX DE TELÚRIO EM ÁGUAS NATURAIS POR
DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO E
GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (DGT-CVG-ICP OES)

CURITIBA

2019

MAYARA PADOVAN DOS SANTOS

ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO REDOX DE TELÚRIO EM ÁGUAS NATURAIS POR
DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO E
GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR (DGT-CVG-ICP OES)

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Área de Concentração: Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi

Coorientador: Dr. Éder José dos Santos

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

S237a

Santos, Mayara Padovan dos

Análise de especiação redox de telúrio em águas naturais por difusão em filmes finos por gradiente de concentração e geração química de vapor (DGT-CVG-ICP OES) [recurso eletrônico] / Mayara Padovan dos Santos. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Marco Tadeu Grassi – Coorientador: Éder José dos Santos.

1. Montmorilonita. 2. Águas salinas. 3. Filmes finos. 4. Vapores. 5. Compostos de telúrio. I. Universidade Federal do Paraná. II. Grassi, Marco Tadeu. III. Santos, Éder José dos. IV Título.

CDD: 542.22

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -
40001016026P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MAYARA PADOVAN DOS SANTOS** intitulada: **Análise de especiação redox de telúrio em águas naturais por difusão em filmes finos por gradiente de concentração e geração química de vapor (DGT-CVG-ICP OES)**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua aprovação no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 26 de Fevereiro de 2019.

MARCO TADEU GRASSI

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)

AMAUURI ANTONIO MENEGÁRIO

Avaliador Externo (UNESP/RC)

GILBERTO ABATE

Avaliador Interno (UFPR)

Dedico esta dissertação à minha família, minha mãe Lucimara, meu padrasto Pedro e minha irmã Natalia, minha base, minha vida.

Aos meus avós, Conceição e Onofre.

Ao meu pai Dirceu, *in memoriam*, saudades.

Ao meu marido Shelden, meu coração, minha vida, meu companheiro, parte de mim, meu primeiro amor para todo o sempre.

Ao meu mestre Éder, reponsável por tudo isso, seu amor pela Química me impreciona, me contagia, sua amizade me alegra e seu companheirismo me faz agradecer por você fazer parte da minha história.

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus orientadores,

Prof. Dr. Marco T. Grassi, pela acolhida, orientação, apoio, confiança e ensinamentos durante o curso e realização deste projeto.

Dr. Éder José dos Santos, que foi mais que um orientador: um amigo. Obrigada por abraçar comigo este trabalho, por ser um dos responsáveis pelo meu desenvolvimento profissional, desde a iniciação científica, e por me proporcionar realizar o mestrado com você.

Às instituições,

À Universidade Federal do Paraná, UFPR e ao Programa de Pós-graduação em Química, PPGQ, por oportunizar a realização da minha graduação e, agora, do mestrado, pelo apoio, incentivo e todo o conhecimento adquirido durante esses anos.

Ao Instituto de Tecnologia do Paraná, Tecpar, pela parceria e disponibilidade de toda a estrutura física e pessoal para a realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior, CAPES, pela bolsa concedida.

Aos professores,

Prof. Dr^a. Andrea Oliveira e Prof. Dr. Gilberto Abate do PPGQ-UFPR, e Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário da Universidade Estadual de São Paulo, UNESP de Rio Claro, pelas valiosas contribuições nas bancas de qualificação e defesa, e pelos ensinamentos durante o decorrer do curso.

À minha família,

Que ofereceu todo o suporte, desde a graduação, para que um dia pudesse chegar até aqui.

Ao meu marido Shelden, companheiro maravilhoso nessa jornada.

Aos colegas e amigos,

Do Grupo de Química Ambiental, GQA, pela ajuda e suporte durante a caminhada. Em especial a Loana, que atuou como guia pelo caminho das pedras, e se tornou uma pessoa especial na minha formação profissional.

Do Grupo de Espectrometria do Tecpar: Amanda, Éder, Eduardo, Loana e Suzete, pelo suporte, apoio e contribuições. Aos demais funcionários do Bloco B, pelo tempo cedido e todo auxílio.

Ao Prof. Dr. Paulo Lana e a MSc. Mariana Araki, da UFPR Litoral, que intermediaram a realização das amostragens no litoral do Paraná.

Ao mergulhador Beto e sua esposa Daphny Spier, que tornaram possível as amostragens no litoral do Paraná.

À Fundação Oswaldo Cruz, Fiocruz Paraná.

Ao Prof. Dr. Ralph Sturgeon da National Research Council, NRC Canadá, pela parceria nos momentos necessários.

À todos os amigos que estiveram comigo nessa jornada.

RESUMO

Um protocolo analítico foi desenvolvido para análise de especiação redox de Te em águas naturais, através da técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT). O dispositivo DGT utilizado foi modificado, adotando como fase ligante o argilomineral montmorilonita-K10 imobilizado em hidrogel de agarose. Os estudos de sorção e dessorção indicaram que o mecanismo responsável pela retenção dos oxiânions de Te(IV) e Te(VI) pela fase ligante é baseado em interações eletrostáticas do tipo Van der Waals, com a formação de complexos de esfera interna. Na faixa de pH e força iônica de águas naturais (6-8 e 0,01-0,7 mol L⁻¹ de NaCl, respectivamente) não houve interferências na sorção das espécies. No entanto, a presença de cátions compete diretamente com os oxiânions pelos sítios sortivos na fase ligante. As porcentagens de sorção foram de 40% para Te(IV) e 10-20% para Te(VI), com um fator de eluição determinado de 1,0 e 0,99 para Te(IV) e Te(VI), respectivamente, sendo o mecanismo de sorção e a estrutura química dos oxiânions de Te responsáveis por estes valores. A técnica de CVG-ICP OES foi utilizada na especiação de Te, uma vez que somente a espécie Te(IV) forma o respectivo hidreto volátil (H₂Te). Os parâmetros instrumentais para otimização avaliados foram as concentrações de NaBH₄, HCl, potência de RF, linha analítica e vazão do gás de arraste. O LOD obtido foi de 0,098 µg L⁻¹ e LOQ de 0,3 µg L⁻¹. A hifenação das técnicas garantiu elevada sensibilidade, seletividade e eliminação de interferentes. A eluição das espécies da fase ligante foi realizada com HCl 6,0 mol L⁻¹. A determinação de Te(VI) foi realizada a partir do método de redução prévia com HCl em forno de microondas. Foi obtido o coeficiente de difusão aparente para as espécies de Te no dispositivo DGT de 1,28 10⁻⁶ cm² s⁻¹ para Te(IV) e 3,59 10⁻⁶ cm² s⁻¹ para Te(VI), à 25 °C. Estudos de recuperação com o dispositivo modificado em águas marinhas naturais resultaram em porcentagens entre 94-95% para ambas as espécies. A aplicação do protocolo foi realizada a partir de amostragens com DGT em laboratório e *in situ*, em amostras de água doce e marinha. Espécies lábeis de Te(IV) na concentração de 1,34 µg L⁻¹, foram detectados em uma amostra coletada em Paranaguá (PR), proveniente de fonte antrópica. Os estudos evidenciaram a viabilidade da aplicação do dispositivo DGT modificado para a especiação de Te(IV) e Te(VI) em águas naturais, em conjunto ao protocolo analítico desenvolvido, contribuindo com a pesquisa sobre Elementos Tecnologicamente Críticos (TCE) em águas naturais no Brasil.

Palavras-chave: Elementos Tecnologicamente Críticos. Montmorilonita. Argilominerais. Águas salinas.

ABSTRACT

An analytical protocol was developed for the analysis of redox speciation of Te in natural waters, through of Diffusive Gradients in Thin films (DGT) technique. The DGT device used was modified, employing as binding phase the montmorillonite-K10 clay mineral immobilized in agarose hydrogel. The sorption and desorption studies indicated that the mechanism responsible for the sorption of Te(IV) and Te(VI) oxoanions by the binding phase is based on Van der Waals electrostatic interactions with the formation of inner-sphere complexes. In the range of pH and ionic strength of natural waters (6-8 and 0.01-0.7 mol L⁻¹ NaCl, respectively) there were no interferences in the species sorption. However, the presence of cations competes directly with the oxoanions for the sorption sites in the binding phase. The sorption percentages were 40% for Te(IV) and 10-20% for Te(VI), with a determined elution factor of 1.0 and 0.99 for Te(IV) and Te(VI) respectively, being the sorption mechanism and the chemical structure of Te oxoanions responsible for these values. The CVG-ICP OES technique was used in Te speciation, because only Te(IV) forms the respective volatile hydride (H₂Te). Experimental parameters for optimization evaluated were the concentrations of NaBH₄, HCl, RF power and carrier gas flow rate. The LOD obtained was 0.098 µg L⁻¹ and LOQ of 0.30 µg L⁻¹. The hyphenation of the techniques gained high sensitivity, selectivity and elimination of interferences. Elution of the species from the binding phase was performed with 6.0 mol L⁻¹ HCl. The determination of Te(VI) was carried out from the previous reduction method with HCl in microwave oven. The apparent diffusion coefficient for Te species in the DGT device was 1.28 10⁻⁶ cm² s⁻¹ to Te(IV) and 3.59 10⁻⁶ cm² s⁻¹ to Te(VI) at 25 °C. Recovery studies with the modified device in natural marine waters resulted percentages between 94-95% for both species. The application of the protocol was done from samples with DGT in laboratory and *in situ*, in freshwater and marine samples. Te(IV) labile species at a concentration of 1.34 µg L⁻¹, were detected in a sample collected in the city of Paranaguá (PR), from anthropogenic source. The studies showed the feasibility of applying the modified DGT device for the speciation of Te(IV) and Te(VI) in natural waters, together with the analytical protocol, contributing to the research on Technology Critical Elements (TCE) in natural waters in Brazil.

Keywords: Technology Critical Element. Montmorillonite. Clay minerals. Seawaters.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - DEMANDA DE METAIS CRÍTICOS EM RELAÇÃO A PRODUÇÃO MUNDIAL EM MINAS NO PERÍODO DE 2014.....	19
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE UM ELEMENTO TRAÇO EM SISTEMAS AQUÁTICOS.....	25
FIGURA 3 - DIAGRAMA E/pH PARA Te.....	26
FIGURA 4 - COMPONENTES DO DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL.....	28
FIGURA 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE FUNCIONAMENTO DO DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL.....	29
FIGURA 6 - ESTRUTURA CRISTALINA DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA.....	32
FIGURA 7 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA CVG.....	41
FIGURA 8 - SISTEMA DE GERAÇÃO DE HIDRETOS.....	42
FIGURA 9 - PENEIRA DE AÇO.....	44
FIGURA 10 - SISTEMA UTILIZADO PARA AMOSTRAGEM <i>IN SITU</i>	45
FIGURA 11 - SISTEMA DE MOLDAGEM DA FASE LIGANTE IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE.....	47
FIGURA 12 - APLICAÇÃO DAS FASES LIGANTES A SOLUÇÕES SALINAS DE Te(IV) E Te(VI) VARIAÇÃO DE FORÇA IÔNICA E pH.....	48
FIGURA 13 - SISTEMA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE.....	51
FIGURA 14 - LOCAIS DE COLETA DE ÁGUA DOCE.....	54
FIGURA 15 - LOCAL DE AMOSTRAGEM <i>IN SITU</i> NO TECPAR.....	54
FIGURA 16 - ESPECIAÇÃO DE Te DE ÁGUAS NATURAIS EM LABORATÓRIO.....	55
FIGURA 17 - IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓTICA DA MMT K-10 APÓS PENEIRAMENTO.....	64
FIGURA 18 - MMT K -10 IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE, MOLDAGEM DA FASE LIGANTE.....	66
FIGURA 19 - PREPARAÇÃO DOS DISCOS DE FASE LIGANTE.....	67
FIGURA 20 - PREPARAÇÃO DAS FASES DIFUSIVAS DE AGAROSE.....	68
FIGURA 21 - MECANISMO DE SORÇÃO DE OXIÂNIONS DE Se EM MMT.....	75
FIGURA 22 - ESTRUTURAS DE LEWIS PARA OXIÂNIONS DE Te.....	76
FIGURA 23 - COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.....	84

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - INTENSIDADE DAS LINHAS DE EMISSÃO PARA Te(IV).....	56
GRÁFICO 2 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaBH ₄ NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV).....	57
GRÁFICO 3 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HCl NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV).....	58
GRÁFICO 4 - EFEITO DA VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE (Ar) NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV).....	59
GRÁFICO 5 - EFEITO DA POTÊNCIA DE RF NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV).....	60
GRÁFICO 6 - CURVA ANALÍTICA PARA SOLUÇÃO PADRÃO DE Te(IV), POR CVG-ICP OES..	62
GRÁFICO 7 - MASSA DOS METAIS EXTRAÍDOS EM MAIOR CONCENTRAÇÃO DA MMT K-10 A PARTIR DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO PROPOSTO.....	63
GRÁFICO 8 - COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE MMT K-10 FRENTE À VARIAÇÕES DE pH E FORÇA IÔNICA.....	69
GRÁFICO 9 - BALANÇOS DE MASSA PARA Te(IV) E Te(VI) PARA ESTUDOS DE FORÇA IÔNICA E pH.....	71
GRÁFICO 10 - COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE, EFEITO DO TEMPO DE APLICAÇÃO.....	74
GRÁFICO 11 - COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES.....	79
GRÁFICO 12 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA MASSA ACUMULADA DAS ESPÉCIES DE Te NO DISPOSITIVO DGT EM FUNÇÃO DO TEMPO DE APLICAÇÃO, CURVA PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE.....	80
GRÁFICO 13 - AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO DISPOSITIVO DGT NA SORÇÃO DAS ESPÉCIES DE Te EM ÁGUA MARINHA NATURAL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Te(VI) E Te(VI).....	82

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - ELEMENTOS CONSIDERADOS CRÍTICOS POR DIFERENTES ORGANIZAÇÕES GOVERNAMENTAIS.....	21
TABELA 2 - PARÂMETROS INSTRUMENTAIS CVG-ICP OES.....	42
TABELA 3 - PROGRAMA DE AQUECIMENTO DO FORNO DE MICRO-ONDAS.....	49
TABELA 4 - MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO EM PORCENTAGEM PARA AS ESPÉCIES DE Te E FATOR DE ELUIÇÃO (f_e).....	78
TABELA 5 - COEFICIENTES ANGULARES (α) E OS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO DAS CURVAS (R^2), ASSIM COMO OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO (D) PARA AS ESPÉCIES DE Te.....	81

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Δg	Espessura da camada de difusão
μ	Viscosidade
A	Área superficial de difusão
a	Coeficiente angular
ABS	Acrilonitrilo Butadieno Estireno
AFS	Atomic Fluorescence Spectrometry
APA	Poliacrilamida
APDC	Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate
APS	American Physical Society
C	Concentração obtida pela técnica instrumental
C_{DGT}	Concentração no dispositivo DGT
C_e	Concentração do analito eluída da resina
$C_{lábil}$	Concentração das espécies metálicas na solução original
$C_{solução}$	Concentração na solução teste
CVG	Chemical Vapor Generation
D	Coeficiente de difusão aparente
DGT	Difusive Gradients in Thin-Films
EEE	Equipamentos Eletroeletrônicos
ETAAS	Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry
EU	European Union
F	Fluxo das espécies
f_e	Fator de eluição
ICP – MS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantification
M	Quantidade de matéria no DGT
Me	Quantidade de matéria ou massa das espécies eluídas
MMT K-10	Montmorilonita comercial
MRS	Materials Research Society

O	Oeste
PGE	Platinum Group Elements
REE	Rare Earths Elements
RSD	Relative Standard Derivation
S	Sul
T	Temperatura
t	Tempo de duração da difusão
TCE	Technologic Criticals Elements
THB	Tetrahidroborano
V _{água ultrapura}	Volume de água deionizada
V _{HNO3}	Volume de ácido nítrico
V _t	Volume total
UNEP	United Nations Environment Programme

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	MATÉRIAS-PRIMAS CRÍTICAS.....	17
1.2	TCE: TELÚRIO.....	21
1.3	ESPECIAÇÃO DE Te EM ÁGUAS NATURAIS.....	23
1.4	DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT).....	26
1.5	MONTMORILONITA (MMT).....	30
1.6	DETERMINAÇÃO DE Te: GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR.....	33
2.	OBJETIVOS.....	39
2.1	OBJETIVO GERAL.....	39
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	39
3.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
3.1	INSTRUMENTAÇÃO.....	40
3.2	REAGENTES, PADRÕES E MATERIAIS.....	42
4.	METODOLOGIA.....	45
4.1	PURIFICAÇÃO DA MMT K-10.....	45
4.2	PREPARAÇÃO DA FASE LIGANTE DE MMT K-10 IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE DIFUSIVA DE AGAROSE.....	45
4.3	EFEITO DA FORÇA IÔNICA E pH.....	46
4.4	ELUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Te DA FASE LIGANTE.....	47
4.5	REDUÇÃO DE Te(VI) A Te(IV) ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	48
4.6	DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e) PARA AS ESPÉCIES DE Te.....	48
4.7	EFEITO DO TEMPO DE APLICAÇÃO DA FASE LIGANTE DE MMT K-10 EM ÁGUA SALINA SINTÉTICA.....	49
4.8	INTERFERÊNCIAS IÔNICAS EM ÁGUA OCEÂNICA SINTÉTICA.....	49
4.9	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE PARA AS ESPÉCIES DE Te.....	50
4.10	CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE.....	51
4.11	ESTUDO DE RECUPERAÇÃO COM DGT.....	52
4.12	ESPECIAÇÃO REDOX DE Te EM ÁGUAS NATURAIS.....	52

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL.....	55
5.1.1	Linhas analíticas.....	55
5.1.2	Efeito da concentração de NaBH ₄	56
5.1.3	Efeito da concentração de HCl.....	57
5.1.4	Efeito da vazão do gás de arraste argônio.....	58
5.1.5	Efeito da potência de RF.....	59
5.1.6	Figuras de mérito.....	60
5.2	PURIFICAÇÃO DA MMT K-10.....	61
5.3	IMOBILIZAÇÃO DA MMT K-10 EM HIDROGEL DE AGAROSE E PREPARAÇÃO DA FASE DIFUSIVA DE AGAROSE.....	64
5.4	EFEITO DA FORÇA IÔNICA E pH.....	67
5.5	ELUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Te DA FASE LIGANTE.....	69
5.6	REDUÇÃO DE Te(VI) a Te(IV) ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS.....	71
5.7	COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE DE MMT-K10 EM ÁGUA SALINA SINTÉTICA.....	73
5.8	DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e) PARA AS ESPÉCIES DE Te.....	76
5.9	INTERFERÊNCIAS IÔNICAS EM ÁGUA OCEÂNICA SINTÉTICA.....	77
5.10	DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE PARA AS ESPÉCIES DE Te.....	79
5.11	ESTUDO DE RECUPERAÇÃO COM DGT.....	81
5.12	ESPECIAÇÃO REDOX DE Te EM ÁGUAS NATURAIS.....	82
6.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	86
	REFERÊNCIAS.....	88

1. INTRODUÇÃO

O crescimento do setor de desenvolvimento de tecnologia em todo o mundo tem afetado a demanda por novas matérias-primas. Os elementos químicos são a principal matéria-prima deste setor, devido as características físico-químicas únicas, são aplicados em diferentes materiais e produtos, que visam oferecer melhor qualidade de vida e comodidade a população. São diversas as aplicações, em celulares, computadores, câmeras, lâmpadas de LED, eletroeletrônicos e materiais odontológicos e médicos.

O setor de energias renováveis também tem colaborado com o aumento desta demanda, grande parte dos elementos são aplicados em painéis solares, fotodetectores e circuitos eletrônicos.

A exigência do uso de novos elementos químicos, que anteriormente não apresentavam nenhuma aplicação, mas que hoje sabe-se que apresentam características atrativas, também afeta o ciclo destes na crosta terrestre. Sua remobilização na superfície, devido ao aumento na exploração, tem sido relatada com maior frequência nos últimos anos. Outro comportamento que contribui para o aumento da presença destes elementos nos compartimentos ambientais é o descarte inadequado de produtos eletroeletrônicos. A lixiviação, gerado por processos de intemperismo, transporta os elementos dos produtos para o solo, águas e ar, gerando um cenário de contaminação.

A partir de 2008, quando os elementos do grupo da platina (PGE: Pt, Pd, Rh, Ir, Os) e terras raras (REE: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), incluindo Ga, Ge, In, Nb, Ta, e Te foram caracterizados como Elementos Tecnologicamente Críticos (TCE), pesquisadores ao redor do mundo tem colaborado com o desenvolvimento de estudos inéditos que abordam a presença, comportamento e distribuição destes elementos no meio ambiente. Bem como, de forma a suprir a lacuna analítica existente, buscam o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação destes elementos em concentrações traço.

O Te faz parte deste grupo, sua remobilização já foi detectada em diferentes compartimentos ambientais em concentrações acima do esperado para um elemento traço. Devido a diferença na toxicidade apresentada pelas espécies de maior abundância, e ao aumento da ocorrência na natureza, a análise de especiação deste elemento adquiriu relevância nos últimos anos.

Diante disso, diferentes métodos analíticos são empregados para a especiação de Te em águas naturais, no entanto, nenhum destes utiliza-se da técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT). O dispositivo, que já é amplamente empregado a alguns anos para a determinação e especiação de espécies metálicas lábeis em águas e solo, apresenta características interessantes que se sobrepõem as técnicas empregadas atualmente. Principalmente no que diz respeito a amostragem.

O dispositivo DGT atua como um amostrador passivo, o qual possibilita a investigação da concentração de espécies metálicas biodisponíveis, presentes na coluna d'água. Estas espécies são mais facilmente absorvidas por células do organismo humano, levando a quadros de intoxicação, sendo que muitos destes elementos ainda não possuem informações necessárias quanto sua toxicidade em seres vivos, bem como seu comportamento no organismo humano.

Juntamente ao dispositivo DGT, a técnica de geração de hidretos (CVG-ICP OES) possibilita a realização da especiação, gerando o hidreto volátil somente a partir da espécie de Te(IV). Esta técnica oferece a obtenção não somente da especiação, mas de baixos LOD e LOQ, além de elevada sensibilidade, seletividade e detectabilidade, a partir do uso de um sistema simples.

Não há na literatura, até o momento, nenhuma pesquisa que disponha do dispositivo DGT para o estudo de Te em águas naturais. Dessa forma, a partir de suas vantagens, se faz interessante o estudo do comportamento e aplicação do dispositivo DGT, aliado a CVG-ICP OES, o qual proporcionará um protocolo analítico para a determinação de Te em águas naturais brasileiras.

1.1 MATÉRIAS-PRIMAS CRÍTICAS

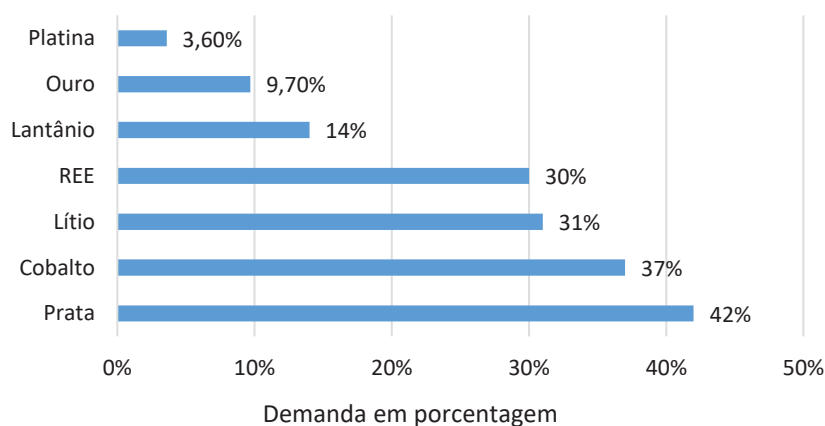
A 20 ou 30 anos atrás, a maioria dos produtos manufaturados eram fabricados utilizando como matérias-primas dentre uma dúzia de elementos da tabela periódica, a maioria metais. Essa situação mudou notoriamente, uma vez que a tecnologia moderna emprega praticamente toda a tabela periódica (GRAEDEL e ERDMANN, 2012). O crescimento populacional aliado ao desenvolvimento contínuo dos países está diretamente relacionado ao aumento na demanda por elementos químicos.

Prevê-se que a população global exceda 9 bilhões até 2050, sendo grande parte deste crescimento populacional associado a um forte crescimento econômico. Este cenário acarretará em aumento na demanda por matérias-primas a serem utilizadas na eletrônica, no desenvolvimento urbano e na agricultura. A tecnologia e a produção de energias verdes também possuem participação ativa nesta questão, por conta do avanço crescente do aquecimento global. O resultado: um largo aumento na demanda por diferentes elementos químicos, incluindo Nd, Dy, Cd, Ga, In, Hf, Nb, Mo, Se, Te, V, bem como matérias-primas mais comuns, como Cu, Sn, Ag e Ni (THE FUTURE OF STRATEGIC NATURAL RESOURCES, 2016a).

A demanda é altamente dependente do uso final desses elementos. Em meados de 1990, compostos à base de Gd ganharam preferência como agentes de contraste em exames de ressonância magnética, à medida que as instalações médicas em todo o mundo adotaram estes agentes o uso de Gd teve um aumento na sua procura de cinco vezes dentro em uma década. Da mesma forma, o In que era usado apenas em pequenas quantidades destinadas a aplicações elétricas, até o final dos anos 90, com o advento das telas revestidas de óxido de índio-estanho, teve um aumento em sua procura de cerca de três vezes em uma década (THE FUTURE OF STRATEGIC NATURAL RESOURCES, 2016a).

A Figura 1 apresenta dados referentes ao ano de 2014, quando a demanda por metais destinados a produção de equipamentos eletroeletrônicos (EEE) como Li, Pt, Au, Ag, REE, Co e Pd teve um aumento que variou entre 3% e 40% em relação à produção mundial total em minas.

FIGURA 1 - DEMANDA DE METAIS CRÍTICOS EM RELAÇÃO A PRODUÇÃO MUNDIAL EM MINAS NO PERÍODO DE 2014.



FONTE: Adaptada de ZHANG (2017).

A partir deste cenário notou-se que elementos que anteriormente não apresentavam grandes aplicações estão se tornando matérias-primas chave no setor tecnológico, como os elementos REE e PGE. Muitas dessas matérias-primas estratégicas, devido à sua pouquidade, não suprem facilmente a demanda atual, como por exemplo o Ga, que é encontrado na bauxita um minério de alumínio, e o Te que é obtido como subproduto da extração do Cu. Para elementos que são amplamente utilizados, como o Pb ou Zn, a ocorrência e o potencial de extração são razoavelmente bem conhecidos, já para alguns desses elementos informações sobre ocorrência, concentração e eficiência de recuperação frequentemente são pouco disponíveis.

Dentre os fatores limitantes da oferta destes elementos químicos estão a estabilidade política e as considerações ambientais e econômicas. O aumento de preços e o regulamento de exportações e embargos comerciais podem limitar a disponibilidade e acessibilidade de elementos estratégicos a consumidores dependentes destes recursos (THE FUTURE OF STRATEGIC NATURAL RESOURCES, 2016a; 2016b).

Todo este panorama recente chamou atenção de organizações governamentais de diferentes partes do mundo (National Research Council, APS e MRS, Comissão Europeia, Instituto Resnick e Departamento de Energia dos EUA) que passaram a avaliar o que chamaram de “criticidade” dessas matérias-primas. Desequilíbrios existentes, ou possíveis, entre oferta e demanda gerados pelo atual uso intensivo e extensivo desses elementos, combinado com a concentração em alguns países, levou ao desenvolvimento do conceito de criticidade (FILELLA, RODRÍGUEZ-MURILO, 2017; COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015).

A criticidade está ligada à escassez, mas a escassez entendida em um sentido amplo, incluindo qualquer fator que influencie a oferta e a demanda, assim, vai além dos fatores geológicos incluindo geopolítica, evolução tecnológica, potencial de substituição e reciclagem (COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015). Os órgãos governamentais que realizam esta avaliação geralmente se baseiam em dois principais parâmetros, que podem diferir ligeiramente em sua definição, mas que consideram essencialmente, o *risco de abastecimento*: que se refere principalmente à concentração de produção em um número restrito de países; e a *vulnerabilidade de restrição*: a extensão à qual um material pode ser substituído em

determinadas aplicações de uso final (FILELLA e RODRÍGUEZ-MURILO, 2017; NUSS e ECKELMAN, 2014).

Mais recentemente, alguns autores incluíram um terceiro parâmetro, que considera as implicações ambientais. As aplicações atuais estão resultando em mudanças significativas no ciclo destes elementos na superfície terrestre, devido ao aumento da mineração esses elementos estão sendo encontrados de forma frequente na litosfera e em concentrações maiores que o esperado, uma vez que na crosta terrestre são classificados como elementos traço (COBELO-GARCÍA, 2014; IUPAC, 2018). A remobilização acarreta a exposição desses a biosfera, no entanto, a biogeoquímica, a ciclagem antrópica e os potenciais toxicológicos e efeitos nocivos da maioria destes elementos ainda são pouco conhecidos.

A partir das problemáticas e discussões a cerca do uso de elementos como REE e PGE, e sobre os desconhecidos impactos que a remobilização de alguns causam a biosfera, em 2008, a EU e o Conselho Nacional de Pesquisa dos EUA propuseram a criação de uma nova classificação para esses elementos, agora chamados de Elementos Tecnicamente Críticos (TCE) (MOSCOSO-PÉREZ, 2004). Baseado nos mesmos parâmetros de criticidade, organizações governamentais político-econômicas, e relacionadas ao uso de elementos químicos, passaram a avaliar suas matérias-primas. A relação dos elementos são apresentados na Tabela 1.

TABELA 1: ELEMENTOS CONSIDERADOS CRÍTICOS POR DIFERENTES ORGANIZAÇÕES GOVERNAMENTAIS. (continua)

ANO	ELEMENTOS	FONTE
2009	Co, Ga, Ge, In, Li, PGE, REE, Ta, Te.	UNEP
2010	Dy, Eu, In, Nd, Tb, Y, Ce, La, Te.	Departamento de Energia dos Estados Unidos
2010	Be, Co, F, Ga, Ge, grafite, In, Mg, Nb, PGE, REE, Sb, Ta, W.	Comissão Européia
2011	Ag, Co, Ga, Ge, He, In, Li, Re, REE, PGE, Se, Te.	APS e MRS
2011	Ga, Li, Nb, REE, Re, Ta.	Parthemore
2011	Dy, Eu, Nd, Tb, Y, Ce, In, La, Te, Dy, Eu, Nd, Tb, Y, Li, Te.	Departamento de Energia dos Estados Unidos

TABELA 1: ELEMENTOS CONSIDERADOS CRÍTICOS POR DIFERENTES ORGANIZAÇÕES GOVERNAMENTAIS. (conclusão)

ANO	ELEMENTOS	FONTE
2014	Be, boratos, Cr, Co, coque de petróleo, Ga, Ge, In, Magnesita, Mg, grafite natural, Nb, PGE, rocha fosfatada, REE, Sb, Si, W.	Comissão Europeia
2017	Be, Bi, borato, Co, coque de petróleo, Ga, Ge, Hf, He, In, Mg, grafite natural, borracha natural, Nb, rocha fosfatada, P, Sc, Ta, W, V, PGE, REE.	Comissão Europeia

FONTE: Adaptada de FILELLA e RODRÍGUEZ-MURILLO (2017); EUROPEAN COMMISSION (2017).

Os TCE, por definição, são elementos traço com importância econômica crítica e que são empregados em uma lista crescente de tecnologias emergentes, fazem parte desta classificação os elementos PGE (Pt, Pd, Rd, Rh, Ir, Os) e REE (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Ga, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu), incluindo Ga, Ge, In, Nb, Ta, e Te. À medida que a oferta e a demanda mudam ao longo do tempo, a lista de matérias-primas críticas pode mudar a cada avaliação, divulgada oficialmente de forma trienal pela EU, sendo a última relação publicada em 2017 (COBELO-GARCÍA *et al.*, 2015).

1.2 TCE: TELÚRIO

Dentre os elementos classificados como TCE o de interesse deste estudo é o Telúrio. Classificado como um elemento metalóide, considerado raro e com abundância natural estimada de $1-2 \times 10^{-9} \text{ g g}^{-1}$ na crosta terrestre, cerca de 45 a 90 vezes menor que seu vizinho Se, semelhante a do Rh e Re, razão pela qual pode ter culminado no número pequeno de trabalhos publicados a cerca deste elemento (CHEN, ALZHRANI, DENG e BELZILE, 2016).

Foi descoberto em meados de 1782 em um minério de ouro na Transilvânia (Romênia) por Franz Joseph Müller Von Reichenstein (1742-1825). É encontrado na natureza na sua forma nativa, como óxido de telúrio (TeO_2 e TeO_4), mas com ocorrência frequente em minérios chamados telurídeos, sendo os principais a Calaverita (AuTe_2), Etzita (Ag_3AuTe_2), Hessita (Ag_2Te), Krennrita $[(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2]$ e Malonita (NiTe_2), também associado a minerais de Fe e Cu, como Petlandita $(\text{FeNi})_9\text{S}_8$ e Calcopirita (CuFeS_2) (MAKUEI e SENANAYAKE, 2018).

As maiores reservas naturais de Te estão localizadas no Peru, Estados Unidos e Canadá, respectivamente, no entanto, o processo de refino é realizado na

China, Suécia e Japão (GOLDFAB et al., 2017). Aproximadamente, cerca de 90% do Te é produzido a partir do subproduto de refinação eletrolítica do Cu (U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2018), os 10% restantes se originam (i) durante a fundição e refinação de Pb; (ii) minérios de Au; (iii) poeiras de combustão geradas durante a fundição do Bi; e (iv) minérios de Ni.

A geoquímica do Te ainda é pouco conhecida mas geralmente comparada a do Se, pois, o Te também pode ser encontrado nos mesmos estados de oxidação (-II, 0, IV e VI), principalmente como telurito (TeO_3^{2-}) e telurato (TeO_4^{2-}), nos estados de oxidação Te(IV) e Te(VI) respectivamente, em vários compartimentos ambientais (MAKUEI e SENANAYAKE, 2018).

Este elemento vem ganhando destaque por suas aplicações tecnológicas, principalmente na área de energias renováveis. A fabricação de painéis solares de filmes finos consome 40% da produção mundial de Te, por serem fabricados com CdTe. Espera-se que a demanda aumente, pois nos últimos anos, esta tecnologia apresentou um aumento na eficiência de produção de energia elétrica de 12,9% em 2012 para 16,6% em 2016, tornando-se a segunda maior tecnologia fotovoltaica do mercado. As demais aplicações de Te se dividem em, 30% da sua produção destinada a termelétricas, 15% a metalurgia e 5% como aditivo em borrachas (MAKUEI e SENANAYAKE, 2018; U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2018).

A partir da remobilização do Te na crosta terrestre, associada ao aumento em sua demanda, é reportado na literatura a presença deste em diferentes compartimentos ambientais. Em solos, a ocorrência é maior nas proximidades de minas e refinarias de Ni, Cu e Co. Perkins (2011) relatou a presença de Te em solo próximo a uma refinaria de Ni localizada no condado de Swansea no Reino Unido. As concentrações máximas encontradas chegaram a 11 mg kg^{-1} . De acordo com estudos publicados desde 1967 até o momento, a concentração de Te em solos e sedimentos varia de $0,03 \text{ ng kg}^{-1}$ a $0,85 \text{ mg kg}^{-1}$.

Relatos da presença de Te em particulado atmosférico também são encontrados na literatura, no entanto, os estudos são muito escassos e as concentrações encontradas são baixíssimas comparadas as relatadas para solos e sedimentos. O último estudo publicado foi realizado por Moscoso-Pérez *et al.*, (2004) e relatou a concentração de $0,2 \text{ ng}$ de Te por m^{-3} material particulado. As concentrações relatadas variam entre $0,1$ a $0,45 \text{ ng m}^{-3}$ (BELZILE e CHEN, 2015).

Entre os dois estados de oxidação predominantes no meio ambiente o Te(IV) é cerca de dez vezes mais tóxico que o Te(VI), apresentando uma dose letal de 2,2 – 2,5 mg Te(IV) kg⁻¹ em seres vivos (XIAODANAN, JINMING e XUEGANG, 2014; TAYLOR, 1996). É de conhecimento que o Te possui ação tóxica em humanos, uma vez no organismo, este elemento pode ser distribuído por todo o corpo, onde permanece retido com maior frequência no coração, rins, baço, ossos e pulmões. A contaminação mais frequente ocorre por via respiratória, a partir da inalação de poeiras de TeO₂ e H₂Te, um odor característico de alho é expelido pela pessoa contaminada devido a formação de dimetiltelureto no organismo. É esperado que com o aumento na demanda a exposição humana ocorrerá com maior frequência através da água e solo contaminados. A intoxicação por Te pode levar ao óbito em decorrência da falência dos órgãos afetados (CHASTEEN e BENTLEY, 2002).

O segundo compartimento ambiental que apresenta a maior ocorrência de espécies de Te é o meio aquático. A preocupação quanto a contaminação em águas naturais é de grande preocupação, uma vez os seres vivos estão diariamente em contato através do consumo, uso para recreação e manuseio diários, sendo os seres vivos mais susceptíveis a contaminação por esta via. Dessa forma, se faz importante a investigação do comportamento destas espécies em águas naturais, bem como a realização de sua especiação, pois, sabe-se que a toxicidade de metais em águas esta relacionada a sua forma livre hidratada e não necessariamente a sua concentração total, uma vez em meio aquático, as espécies metálicas podem permanecer biodisponíveis, sendo mais facilmente absorvidas por organismos vivos.

1.3 ESPECIAÇÃO DE Te EM ÁGUAS NATURAIS

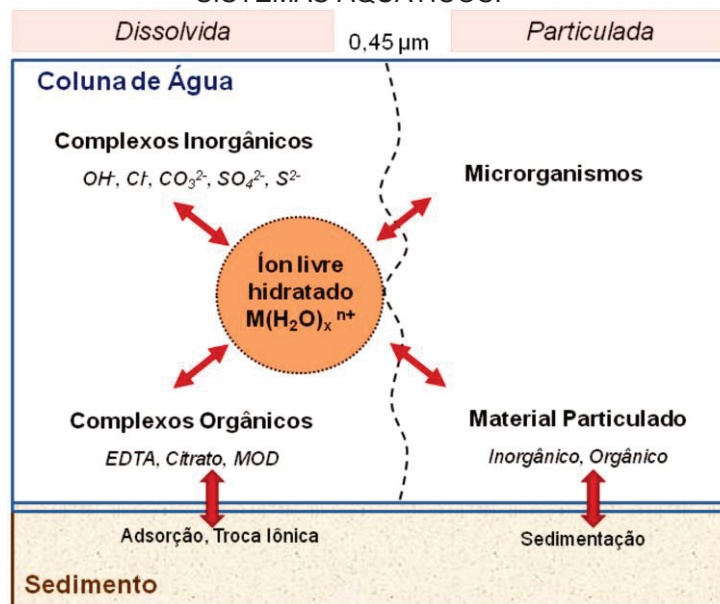
A biodisponibilidade e mecanismo de transporte ambiental de espécies químicas dependem altamente da forma química e estado de oxidação, o que torna a análise de especiação importante em matrizes ambientais. No caso do Te, a preocupação quanto a diferença na toxicidade apresentada pelas espécies, sua distribuição e comportamento na coluna d'água, corroboram com estudo de especiação em meios aquáticos. O termo análise de especiação compõem-se de

atividades analíticas de identificação e/ou medição das quantidades de uma ou mais espécies químicas individuais em uma amostra (IUPAC, 2018).

Sunda e Guillard (1976) foram os primeiros a realizarem um estudo de especiação, evidenciando que o estudo de um determinado elemento traço pode contribuir na compreensão sobre o seu comportamento, biodisponibilidade e toxicidade frente a um organismo vivo (TEMPLETON *et al.*, 2000). Os autores observaram que a toxicidade de espécies químicas em meio aquático está relacionada com a atividade do íon livre hidratado e não necessariamente com a concentração total do metal.

Os elementos traços em meios aquáticos estão geralmente distribuídos entre a coluna d'água e os sedimentos, como ilustra a Figura 2. Na coluna d'água o elemento está distribuído entre as frações dissolvida e particulada, onde a fração dissolvida é aquela que passa por uma membrana de 0,45 µm de porosidade, enquanto que a fração que permanece sobre a membrana é classificada como particulada.

FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE UM ELEMENTO TRAÇO EM SISTEMAS AQUÁTICOS.

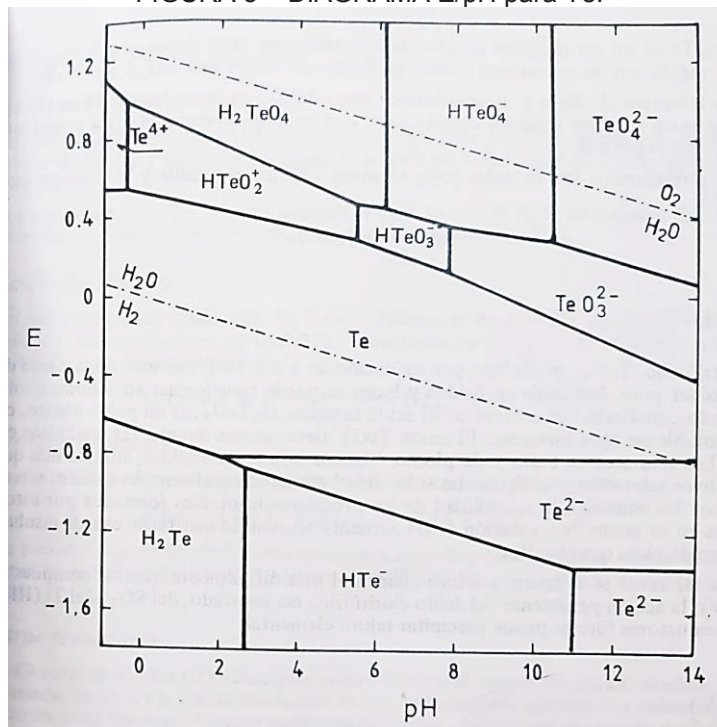


FONTE: CHOSTAK (2014).

Em águas naturais, as espécies de Te se apresentam na forma de oxiânions (TeO_3^{2-} e TeO_4^{2-}), como apresentado no gráfico de E/pH (FIGURA 3). Dependendo do pH do meio podem estar associados a íons hidroxila (Te(OH)_6 e $[\text{TeO(OH)}_3]^-$) ou hidrônio (HTeO_3^- , HTeO_4^- , e H_2TeO_4). Podem formar complexos orgânicos, chamados organotelurídeos, como dimetiltelureto e o dimetilditeltelureto, e ligações

químicas com aminoácidos formando telurocisteína, telurocistina e telurometionina (XIAODANAN, JINMING e XUEGANG, 2014).

FIGURA 3 – DIAGRAMA E/pH para Te.



FONTE: QUIMICA ANALITICA CUALITATIVA, 1994, p. 573.

Os oxianions de Te possuem baixa estabilidade na coluna d'água, apresentando uma tendência de distribuição na fração particulada devido à característica siderófila (que apresenta tendência em formar ligações com Fe) do Te. Esta característica acarreta na formação de complexos de esfera interna com hidróxidos metálicos de Fe e Al.

A avaliação da tendência de formação destes complexos está relacionada ao valor de pKa dos oxianions, quanto menor este valor, menor o valor da constante de complexação, e maior é biodisponibilidade da espécie na coluna d'água. Estes valores justificam a labilidade de cada espécie de Te, Te(IV) (pKa=8,50) e Te(VI) (pKa=11,0), relacionando a labilidade da espécie com a composição do corpo hídrico (HARADA e TAKAHASHI, 2009). Esta afirmação concorda com os estudos de Xiaodanan *et al.*, (2014), que observaram o aumento dos níveis de Te(IV) de regiões estuarinas em direção ao mar aberto.

Os primeiros estudos de especiação de Te em águas naturais datam de 1981, e diferem quanto a concentração de Te em águas doces e salgadas, os

valores variam de 0,08 a 500 ng L⁻¹, sendo relatado até 910 ng L⁻¹ em águas oceânicas. O número limitado de estudos de especiação deste elemento em águas naturais dificulta a elaboração de tendências ou valores absolutos, uma vez que a maioria das pesquisas desenvolvidas foram divulgadas nas décadas de 80 e 90 (BIVER, QUENTEL e FILELLA, 2015).

Mesmo com o conhecimento e os recentes estudos que evidenciam a toxicidade do Te, não há legislação ambiental, ao nível nacional ou internacional, até o momento, que estipule níveis aceitáveis de Te em águas naturais ou outros compartimentos ambientais.

Um dos desafios na especiação de Te em compartimentos ambientais complexos é o momento da amostragem. Para superar esta barreira, a utilização de dispositivos de amostragem passiva *in situ* tem atraído a atenção de pesquisadores, sendo o de maior aplicabilidade baseado na técnica de Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração (DGT).

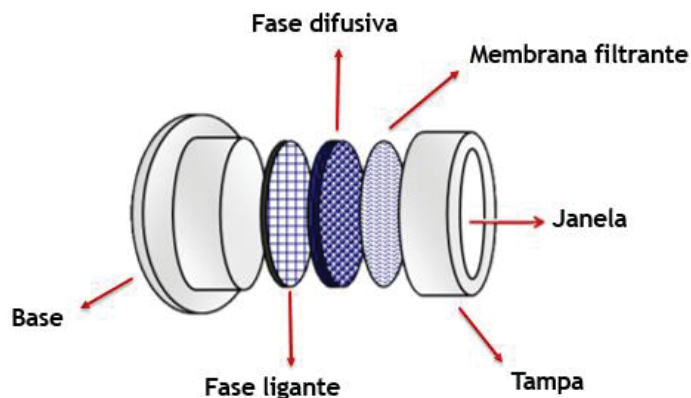
1.4 DIFUSÃO EM FILMES FINOS POR GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO (DGT)

A ferramenta analítica para amostragem, bem como para a pré-concentração de analitos, que tem se tornado relevante na determinação *in situ* de elementos traços é a Difusão em Filmes Finos por Gradiente de Concentração. O dispositivo que leva o nome de DGT têm sido amplamente utilizado no estudo de espécies inorgânicas lábeis (caracterizado como íons livres e complexos inorgânicos e orgânicos que podem sofrer dissociação rapidamente, dentro de uma escala de minutos), especialmente metais, pois, permite a pré-acumulação multielementar, em níveis traço e ultratraço, em diferentes compartimentos ambientais (ZHANG e DAVISON, 1995).

O dispositivo DGT, apresentado na Figura 4, consiste em camadas de difusão e ligação, a técnica foi proposta por Zhang e Davison em meados da década de 1990. As vantagens deste dispositivo incluem a utilização *in situ*, a remoção de artefatos potenciais que podem estar presentes na matriz da amostra, dispensa de coleta e armazenamento de amostra, capacidade de pré-concentração das

espécies, obtenção das concentrações integradas no tempo, além de dispensa de calibração prévia (DOS ANJOS, ABATE e GRASSI, 2011).

FIGURA 4 - COMPONENTES DO DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL.

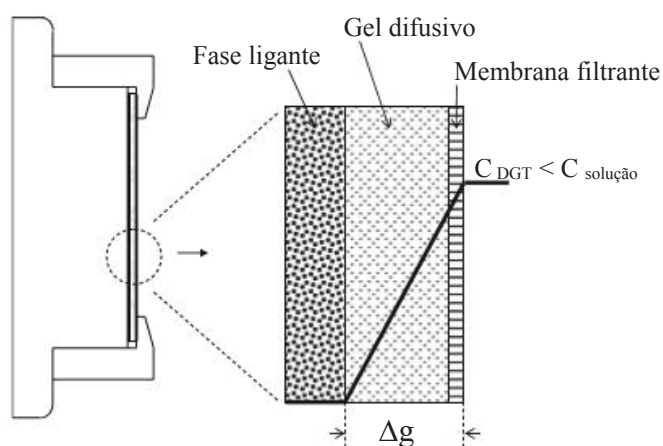


FONTE: Adaptada de ZHANG E DAVISON (1994); DGT® Research.

O dispositivo comercial é composto por uma base e uma tampa ambas feitas de ABS (Acrilonitrilo Butadieno Estireno), em forma de pistão; uma membrana filtrante com porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$; uma fase difusiva de hidrogel de poliacrilamida, um material poroso, hidrofílico e de natureza polimérica; e uma fase ligante, também chamada de fase sortiva ou sorvente, composta por uma resina de troca iônica comercial, Chelex-100, constituída por um copolímero de estireno e divinilbenzeno, incorporado quimicamente com grupos complexantes (CHOSTACK, 2014; DOS ANJOS, 2010).

O dispositivo funciona com base na primeira Lei de Difusão de Fick, como apresentado na Figura 5. Quando o dispositivo DGT é empregado, se estabelece um gradiente de concentração entre a fase de ligação do dispositivo (C_{DGT}) e a solução teste ($C_{\text{solução}}$), gerando um fluxo das espécies lábeis que se difundem através da camada difusiva (Δg) e são acumuladas na fase ligante (ZHANG e DAVISON, 1999).

FIGURA 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE FUNCIONAMENTO DO DISPOSITIVO DGT CONVENCIONAL.



FONTE: Adaptada de DAVISON (2016).

A concentração da espécie acumulada no dispositivo, quando este é aplicado em uma amostra, por um determinado período de tempo, pode ser determinada através da eluição da fase ligante em meio ácido, a fim de extrair as espécies de interesse e posteriormente realizar a quantificação das mesmas em uma técnica analítica adequada, o que permite calcular a quantidade de matéria acumulada na fase de ligação a partir da equação (1) (ZHANG e DAVISON, 1995).

$$M_e = (C_e V_t) f_e^{-1} \quad (1) \text{ onde,}$$

M_e : quantidade de matéria ou massa das espécies acumuladas na fase ligante;

C_e : concentração do analito eluído da fase ligante;

V_t : volume total (volume do disco + V_{HNO_3} + $V_{\text{água ultrapura}}$);

f_e : fator de eluição da espécie de interesse na fase ligante.

A quantidade de matéria da espécie acumulada na fase ligante se deve ao fluxo das espécies lábeis que se difundiram no hidrogel durante um determinado tempo, segundo a primeira lei de difusão de Fick esse fluxo pode ser calculado pela equação (2).

$$F = (D \ C) / (\Delta g) \quad (2) \text{ onde,}$$

F : fluxo das espécies, $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$;

D: coeficiente de difusão das espécies na fase difusiva, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

Δg : espessura da camada de difusão, em cm.

O fluxo pode ser definido em relação a quantidade de matéria das espécies que atravessam a área do gel difusivo durante um período, logo;

$$F = M (A \ t)^{-1} \quad (3) \quad (\text{MENEGÁRIO } et al., 2012).$$

Combinando-se as equações (2) e (3) calcula-se a concentração do analito na solução de trabalho, equação (4) (DAVISON, 2016).

$$C_{lábil} = (M \ \Delta g) / (D \ A \ t) \quad (4) \text{ onde,}$$

$C_{lábil}$: concentração das espécies na amostra original, em $\mu\text{g. cm}^{-3}$;

M: quantidade de matéria da espécie na fase ligante, em μg ;

Δg : espessura da camada difusional, em cm;

D: coeficiente de difusão das espécies na fase difusiva, em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

A: área superficial de difusão, em cm^2 ;

t: tempo aplicação do dispositivo, em s;

Baseados nas publicações de Zhang e Davison empregando este dispositivo, em vários estudos foi empregado o amostrador, exibindo sua ampla utilização, tais como, na determinação de Cd, Pb e Zn em biomassa de diferentes espécies de plantas; especiação de metais em águas estuarinas de lagoa; especiação de elementos traço em fluidos gastrointestinais artificiais; e estudo da biodisponibilidade de Ni, Cu, Zn e Pb, em sistemas aquáticos no Japão (HAN *et al.*, 2013; FISCHEROVÁ *et al.*, 2005; KERSANACH *et al.*, 2009; PELFRÊNE *et al.*, 2011).

Com o aumento da aplicação destes dispositivos para um número cada vez maior de espécies inorgânicas e orgânicas, pesquisadores começaram a propor novas fases ligantes de forma a aumentar a especificidade do dispositivo e a capacidade de retenção. Rolisola *et al.*, (2014) empregaram o uso de uma resina de troca aniônica Ambertlite IRA 910, suportada em hidrogel de poli(acrilamida), para a especiação de As(V) em águas de rio. Menegário, Tonello e Durrant (2010)

propuseram o uso de *Saccharomyces cerevisiae* (substrato biológico), imobilizado em hidrogel de agarose, como material sorvente para a determinação de Cd e Pb em águas. Já Suárez *et al.*, (2016) descreveu o uso da membrana de troca aniônica DE81, para especiação de Cr(VI) em águas de rio.

Estudos recentes evidenciaram a eficiência no uso de argilominerais como fase sorvente para DGT. O argilomineral montmorilonita tem sido apresentado como alternativa eficiente na sorção de espécies metálicas lábeis em águas. Dos Anjos *et al.*, (2014) constataram a eficiência na sorção de As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V e Zn sob diferentes condições de força iônica e pH em matrizes aquosas. Mais recentemente, Dos Anjos, Abate e Grassi (2017) aplicaram o argilomineral montmorilonita para a determinação de espécies metálicas lábeis, entre estas cátions e ânions, em águas naturais. Outros estudos também exemplificam a recorrente aplicação do argilomineral montmorilonita como fase sorvente para metais (ZHU *et al.*, 2018; BEEG *et al.*, 2018; MU'AZU, BURKHARI e MUNEF, 2018).

Baseado nos estudos de Menegário, Tonello e Durrant (2010), Chostak *et al.*, (2015) propôs a imobilização da montmorilonita em hidrogel de agarose, passando a empregar o material como fase ligante no DGT para cátions. Em comparação ao dispositivo comercial, o dispositivo modificado apresentou elevada eficiência na pré-concentração de espécies catiônicas em meio aquoso, com porcentagens de retenção entre 80 – 90%.

Mesmo com todas as características atrativas que o dispositivo DGT apresenta para a determinação de espécies metálicas em meio aquoso, não há na literatura, até o momento, estudos que utilizam esta técnica para determinação de Te em águas naturais. Como também não são relatados usos da montmorilonita como fase sorvente para a sorção das espécies de Te.

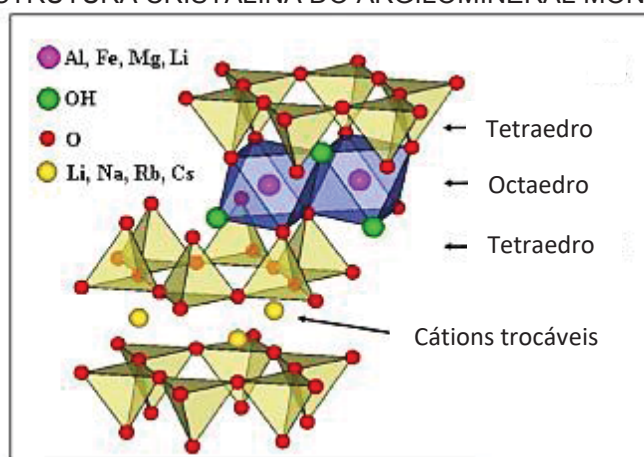
1.5 MONTMORILONITA (MMT)

Os argilominerais são aluminossilicatos hidratados, definidos como minerais que compõem a fração coloidal do solo, sedimentos e rochas (BHATTACHARYYA e GUPTA, 2008). Em relação a sua estrutura física, são constituídos de estruturas

que se assemelham a folhas, compostas por óxidos de silício de geometria tetraédrica alternadas com folhas de óxido de alumínio de geometria octaédrica.

O argilomineral montmorilonita possui uma estrutura lamelar do tipo 2:1, constituída por duas folhas tetraédricas, com uma folha octaédrica central, mantendo-se unidas por átomos de oxigênio comuns em ambas as folhas gerando lamelas de cerca de 1 nm e dimensões laterais que podem variar de 300 Å a micrometros. As lamelas são ligadas umas às outras por forças relativamente fracas e separadas por espaçamentos conhecidos como lacunas de Van de Waals ou espaço interlamelar (DOS SANTOS, 2012), como apresentado a Figura 6.

FIGURA 6 - ESTRUTURA CRISTALINA DO ARGILOMINERAL MONTMORILONITA.



FONTE: MAGALHÃES *et al.*, (2013).

Esse arranjo possibilita a ocorrência de substituições isomórficas na estrutura, caracterizada por trocas de íons Al^{3+} das folhas octaédricas por íons Fe^{2+} , resultando na formação de cargas negativas permanentes distribuídas na superfície das lamelas. O excesso dessas cargas é compensado pela presença de cátions hidratados, como íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , que são fixados nos espaços interlamelares através de atrações eletrostáticas (LUZ e OLIVEIRA, 2005). Sendo assim, a montmorilonita é caracterizada como um trocador catiônico muito atrativo além de apresentar baixo custo e abundância natural.

A MMT possui diferentes processos sortivos, sendo os dois principais a i) troca de cátions em regiões planares internas da estrutura cristalina, formadas por substituições isomórficas nas lamelas octaédricas; e ii) formação de complexos na superfície externa da estrutura cristalina, oriundas de interações com grupos SiO^- e AlO^- , sendo estas interações mais rápidas, reversíveis e dependentes do pH. Um

terceiro mecanismo de sorção também é considerado, iii) as trocas iônicas interlamelares que ocorrem nas galerias da estrutura cristalina (ABOLLINO *et al.*, 2008).

A MMT utilizada neste estudo foi fornecida pela Sigma Aldrich, sendo comercializada como argilomineral denominada MMT K-10. Após a extração o material passa por processos de beneficiamento dependendo da finalidade, sendo submetido a lavagens ácidas com H_2SO_4 concentrado e calcinação a 873 K, o tratamento leva a perda da estrutura cristalina característica do argilomineral natural. Em virtude, é provável que o material seja constituído por uma mistura do argilomineral e óxidos (PINTO, OLIVEIRA e RIBEIRO, 2008).

Frois *et al.*, (2011) estudaram a estrutura da montmorilonita K-10 comercial através da técnica de difração de raio-X, e a compararam com materiais de referência certificados para esmectitas (motmorilonitas). Os autores chegaram à conclusão que, devido ao processo de beneficiamento, este material não apresenta mais sinais correspondentes à fase cristalina, ocorrendo a destruição de grande parte de sua estrutura natural. No entanto, a MMT K-10 ainda preserva suas características químicas, como a presença de grupos que atuam nos mecanismos de sorção do argilomineral, sendo possível considerar os mecanismos de sorção descritos, entretanto, com ressalvas (PINTO, OLIVEIRA e RIBEIRO, 2008).

Todavia, este material vem sendo estudado como sorvente para íons metálicos apresentando um desempenho altamente viável para a utilização como pré-concentrador analítico (TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009; FROIS *et al.*, 2011), sendo sua eficiência na sorção de íons metálicos confirmada por Dos Anjos *et al.*, (2011), onde o argilomineral foi submetido a estudos de sorção para Cu^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em águas naturais. O estudo evidenciou a eficiência na sorção e dessorção destes íons metálicos, sendo possível a medida da concentração de espécies metálicas lábeis, com recuperações entre 95% e 100% em condições similares àquelas encontradas em águas doces.

Faz-se importante ressaltar que até o momento não se tem relatos do uso do argilomineral montmorilonita para a sorção de espécies de Te(IV) e Te(VI) em meio aquoso, ou em qualquer outro compartimento ambiental, bem como a utilização de outras bentonitas para tal finalidade.

A pré-concentração deste elemento emprega resinas de troca iônica, resinas sortivas de fabricação industrial, ou agentes complexantes. Najafi, Tavakoli e Seidi

(2010) empregaram o uso de ditiocarbamato de pirrolidina de amônio (APDC), um complexante específico para Te(IV), a separação foi realizada a partir de uma microextração líquido-líquido dispersiva com CCl_4 . A especiação ocorre na separação do complexo formado com Te(VI), que permanece na fase aquosa. Já Urbáncová *et al.*, (2011) utilizaram uma fase sorvente composta por sílica modificada, a Separon™ SGX C18, associada a surfactantes catiônicos, para a especiação de Te de águas salinas, pré-concentrando Te na resina.

1.6 DETERMINAÇÃO DE Te: GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR

Após a etapa de amostragem e pré-concentração prossegue a etapa de determinação instrumental das espécies de interesse. A partir dos anos 90, o desenvolvimento de novas técnicas instrumentais que apresentam maior sensibilidade e menores limites de detecção começaram a ser empregadas, possibilitando a determinação de Te em concentrações traço, sendo as mais utilizadas até o momento a voltametria, a CVG e o ICP-MS.

De forma a realizar a especiação de Te, dentre as técnicas empregadas na literatura, a CVG atende aos requisitos da especiação. Esta técnica trata da transformação de espécies químicas em espécies voláteis ou semi-voláteis (hidretos), que são geradas a partir de precursores não-voláteis (íons, metais ou organometálicos), através da reação das espécies em meio ácido com um agente redutor (normalmente o NaBH_4) para posterior transporte da fase condensada para a fase gasosa. Através deste processo é possível a determinação e análise de especiação em níveis traço e ultratraço de Ge, Sn, Pb, As, Si, Bi, Se, Te, Hg, Cd e de alguns elementos nobres e de transição (TAKASE *et al.*, 2002; POHL, 2004; D'ULIVO *et al.*, 2011; STURGEON, GUO e MESTER, 2005).

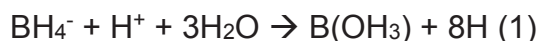
HOLAK (1969) foi o primeiro a utilizar a técnica de geração de hidretos, gerando AsH_3 pela reação do Zn metálico com a solução da amostra acidificada com HCl, coletando-a em uma armadilha resfriada em nitrogênio líquido. Após o término da reação, o sistema era aquecido e a arsina conduzida por um fluxo de nitrogênio diretamente para uma chama de ar/acetileno no AAS.

Este foi um marco importante para a CVG, entretanto, a adição de metais como o Zn, Al ou Mg à soluções ácidas não era eficiente, restringindo a aplicação da técnica. Visto esta dificuldade, a partir de 1972, passou-se a utilização de

soluções redutoras de tetrahidroborato de sódio (NaBH_4) estabilizadas em meio alcalino, os quais possuíam maior poder de redução e eficiência de formação das espécies voláteis (TAKASE *et al.*, 2002; POHL, 2004).

O mecanismo da reação de formação dos hidretos pela técnica CVG ainda é objeto de discussão, sendo as diferentes hipóteses dos mecanismos classificadas em dois tipos: a do “hidrogênio nascente” e a do “hidrogênio não nascente”.

A primeira hipótese foi postulada por Robbins e Caruso (1979), e é atualmente conhecida como mecanismo do “hidrogênio nascente”. Os autores argumentam que a espécie ativa no processo de redução é o hidrogênio atômico, ou “hidrogênio nascente”, que acreditasse ser formado durante a hidrólise ácida do tetrahidroborano (THB, BH_4^-), de acordo com a reação química (1).



Com o hidrogênio atômico sendo responsável pela redução do elemento a hidreto, pela reação (2).



m : número de oxidação do analito;

n : o número de coordenação do hidreto.

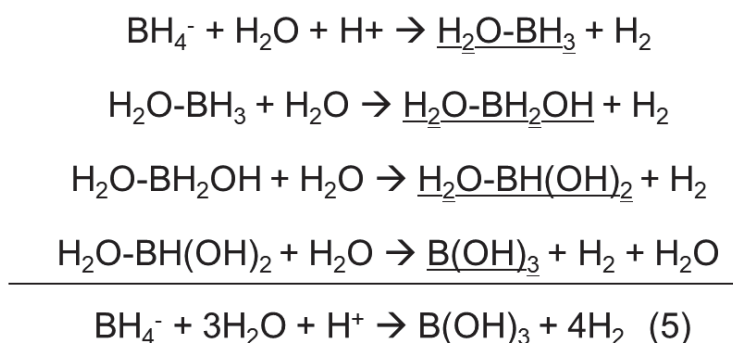
O excesso do hidrogênio atômico que não participa da reação forma hidrogênio molecular, um dos produtos da hidrólise catalisada por ácido do THB, através das reações (3) e (4) (D'ULIVO, MESTER e STURGEON, 2005).



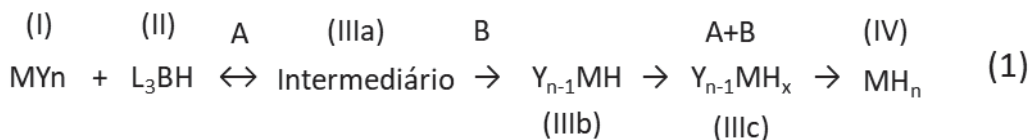
Este mecanismo foi adotado por muitos autores e forneceu uma explicação conveniente para reações de transferência de hidrogênio em técnicas CVG. Com o passar dos anos, este mecanismo passou a ser investigado a luz das propriedades

fundamentais do THB e dos complexos boranos, resultando em contestações a este mecanismo.

Evidências experimentais mostraram que em condições moderadas de pH ($4,7 < \text{pH} < 12,7$) a formação de SnH_4 , SbH_3 e BiH_3 pode ser alcançada pela ação direta da BH_4^- , sem a necessidade de decompor o reagente para produzir qualquer espécie reativa intermediária incluindo hidrogênio nascente. Esta evidência, combinada com outros dados relatados, reforçaram os argumentos contra o mecanismo do “hidrogênio nascente”, vindo ser desenvolvida outra hipótese, a do “hidrogênio não-nascente”. (D’ULIVO, MESTER e STURGEON, 2005). Esta baseia-se na teoria na qual os hidretos são formados através de reações com intermediários do BH_4^- (espécies sublinhadas), como mostra as reações de decomposição do THB em meio ácido (5).



D’ULIVO *et al.*, (2004;2005) apresentaram o mecanismo de formação do hidreto, representado no esquema (1).



FONTE: Adaptada de DOS SANTOS (2007).

A e B são reações primárias, que levam à formação do hidreto. Em A, tem-se a formação de um intermediário de reação, IIIa, o qual é supostamente um complexo do boro (borano) que contém o analito (M). Em B, ocorre a transferência do hidrogênio, da espécie de boro para o analito. Portanto, em I, tem-se um complexo do analito (M) com espécies ligantes presentes na matriz reacional ($\text{Y} = \text{H}_2\text{O}$, OH^- , Cl^- , etc), o qual reage com II, que são espécies que contém o boro ligado

a um hidrogênio, L_3BH , formados a partir da hidrólise do BH_4^- presente em excesso na mesma matriz ($L = H^+, H_2O, OH^-, Cl^-$, etc). A transferência direta de átomos do hidrogênio ligados ao boro para o analito ocorre através de um rearranjo do intermediário de reação, IIIa, levando à formação de um novo intermediário, IIIb, contendo um átomo de hidrogênio, substituindo o grupo ligante de I. Este novo intermediário de reação passa pelas reações A e B, formando um novo intermediário, IIIc, e assim sucessivamente, até todos os ligantes originalmente ligados ao analito, M, serem substituídos pelo hidrogênio, sendo obtido o hidreto volátil, IV (DOS SANTOS, 2007).

O uso da CVG confere vantagens significativas, como o acoplamento com diferentes técnicas analíticas de detecção. A técnica de ICP OES apresenta vários trabalhos vinculados ao seu uso acoplado ao CVG demonstrando a obtenção de baixos limites de detecção e elevada sensibilidade.

O ICP OES possui poucas aplicações vinculadas a determinação de Te, no entanto, é uma técnica eficaz para a determinação de elementos em concentrações de $mg\ L^{-1}$ a $\mu g\ L^{-1}$, com base nos espectros de emissão ótica dos elementos, apresentando boa sensibilidade, precisão e exatidão. O sucesso da técnica se deve a capacidade de realização de análises multielementares, e à determinação em uma ampla faixa de concentração dos elementos em uma mesma amostra, alcançando resultados analíticos em níveis de $\mu g\ L^{-1}$.

O ICP OES é um equipamento que permite a determinação da concentração dos analitos a partir da emissão de radiação destes, quando atomizados na fonte de plasma. O plasma é um gás, geralmente Ar, parcialmente ionizado composto por elétrons, íons e átomos, com temperatura próxima aos 10.000 K, o que proporciona o fenômeno de excitação eletrônica no elemento para a posterior emissão da radiação, que é captada por um policromador do tipo Echelle. No software esta intensidade de radiação emitida será convertida em medida de concentração, com base em uma curva analítica.

As principais vantagens da CVG acoplada ao ICP OES são, a separação prévia da matriz potencialmente interferente; a alta eficiência de introdução da amostra, podendo-se chegar a 100% e com um vapor homogêneo, uma vez que em sistema convencional de introdução de amostra cerca de 1-5% chega ao plasma; o aumento da seletividade, pela redução significativa dos interferentes; a obtenção de melhores LOD, tornando a técnica de grande interesse na aplicação

em determinações de elementos traço em amostras de origem ambiental; possibilidade de estudos de especiação; e a determinação simultânea de analitos.

Por outro lado, algumas limitações incluem, a suscetibilidade a interferências por concomitantes existentes na solução que podem impedir ou diminuir a eficiência de formação das espécies voláteis; a cinética de geração do vapor pode ser afetada por fatores físicos associados à solução, como viscosidade e densidade; o pH e as concentrações dos reagentes podem ser críticos para alguns elementos; e os estados de oxidação ou a forma do analito são cruciais para formação de espécies voláteis (DOS SANTOS, 2007).

A estratégia do uso da técnica CVG acoplada ao ICP OES para a determinação de Te é a possibilidade de realização da especiação, pois, somente Te(IV) forma o respectivo hidreto volátil (H_2Te), e da quantificação de Te total com a redução do Te(VI) a Te(IV) (CHEN *et al.*, 2017). Todas estas características associadas a técnica de CVG proporcionam um ganho expressivo na detectabilidade para Te e outros elementos traço.

Em outros estudos foi investigado a eficiência da técnica CVG acoplada a outras técnicas instrumentais. Yildirim *et al.*, (2002) utilizaram a CVG acoplada a ETAAS na especiação de Te em matrizes aquosas. Neste estudo foi destacada a sensibilidade e seletividade da técnica CVG, sendo obtidos valores de LOQ de 0,086 a 0,290 ng L⁻¹. Chen *et al.*, (2017) também empregaram a técnica de CVG, dessa vez acoplada a AFS, com o LOD de 0,209 µg L⁻¹ com RSD de 3,2%. Em ambos os estudos, observa-se a propensão que a técnica CVG apresenta, oferecendo possibilidades de hifenação com diferentes métodos de detecção proporcionando a determinação das espécies de Te.

O uso da CVG-ICP OES foi relatado, pela primeira vez, por Thompson, Pahlavanpour e Thorne em 1981, os autores determinaram Te em águas naturais e de abastecimento. O destaque do trabalho foi a precisão oferecida pela hifenação das técnicas, com valores de RSD abaixo de 5% e a praticidade que a técnica oferece, sendo possível a determinação simultânea de elementos em um número elevado de amostras em um único dia.

Mesmo que o número de estudos que contemplam a especiação de Te em águas tenha aumentado nos últimos anos, devido ao novo cenário apresentado pelo setor tecnológico, os protocolos analíticos e as técnicas empregadas, por

vezes, estão distantes das exigências em termos de inovação tecnológica e sustentabilidade.

O uso de novas ferramentas analíticas se torna a chave para atender as exigências, também em termos de determinação de elementos traço no meio ambiente. Cada vez mais é preciso utilizar-se de técnicas que não agredam o ambiente, e ao mesmo tempo, não interfiram nas medidas a serem realizadas, oferecendo ao final, resultados confiáveis em níveis de concentração cada vez mais baixos.

Nesse contexto, este trabalho visa suprir a lacuna analítica observada para a especiação de Te em águas naturais, a partir da aplicação das técnicas de DGT, com o uso de materiais alternativos, e da CVG-ICP OES, técnicas que atendem aos requisitos atuais, como também evidenciam a inovação tecnológica deste trabalho. O desenvolvimento de novos estudos acerca dos TCE, e a divulgação dos impactos ambientais, será a ferramenta que impulsionará a adoção, por parte dos órgãos governamentais, de medidas de segurança ambiental e de novas leis de uso e descarte de produtos tecnológicos.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral do presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um protocolo analítico para análise de especiação de Te em águas naturais, com base na aplicação do dispositivo DGT com fase ligante modificada, composta pelo argilomineral comercial montmorilonita K-10 imobilizado em hidrogel de agarose e determinação instrumental por CVG-ICP OES.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo descrito anteriormente, as seguintes etapas foram propostas:

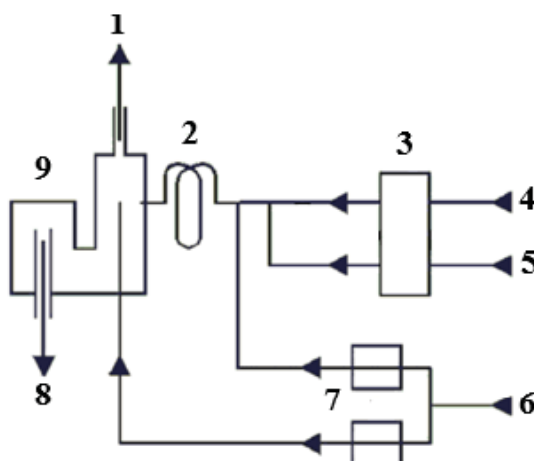
- Otimização das condições de compromisso para determinação de Te(IV) por CVG-ICP OES;
- Otimização das condições de trabalho e estudo comportamental da fase ligante frente a sorção das espécies de Te em águas naturais;
- Definição dos procedimentos de dessorção das espécies de Te retidas pela fase ligante, visando eficiência na determinação instrumental;
- Definição das condições de trabalho empregando o dispositivo DGT com fase ligante modificada, para a sorção das espécies de Te: coeficiente de difusão, tempo de aplicação, fator de eluição e recuperação;
- Aplicação do dispositivo DGT modificado em amostras de águas naturais coletadas no litoral paranaense e região de Curitiba, além de realização de amostragem *in situ* nestas localidades.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 INSTRUMENTAÇÃO

Foi utilizado um sistema em fluxo contínuo CVG, modelo VGA – 76P, acoplado ao ICP OES simultâneo com vista axial modelo VISTA PRO, ambos Varian (Mulgrave, Austrália). No sistema CVG foi utilizado para o transporte da solução de NaBH_4 capilares (Black, PVC grau médico) 0,32 mm di, e para as amostras capilares (Purple/black PVC grau médico) 2,90 mm di, Kendall (Tijuana, México). O diagrama do sistema CVG bem como o sistema completo utilizado são apresentados nas Figuras 7 e 8, seguido dos parâmetros instrumentais, descritos na Tabela 2.

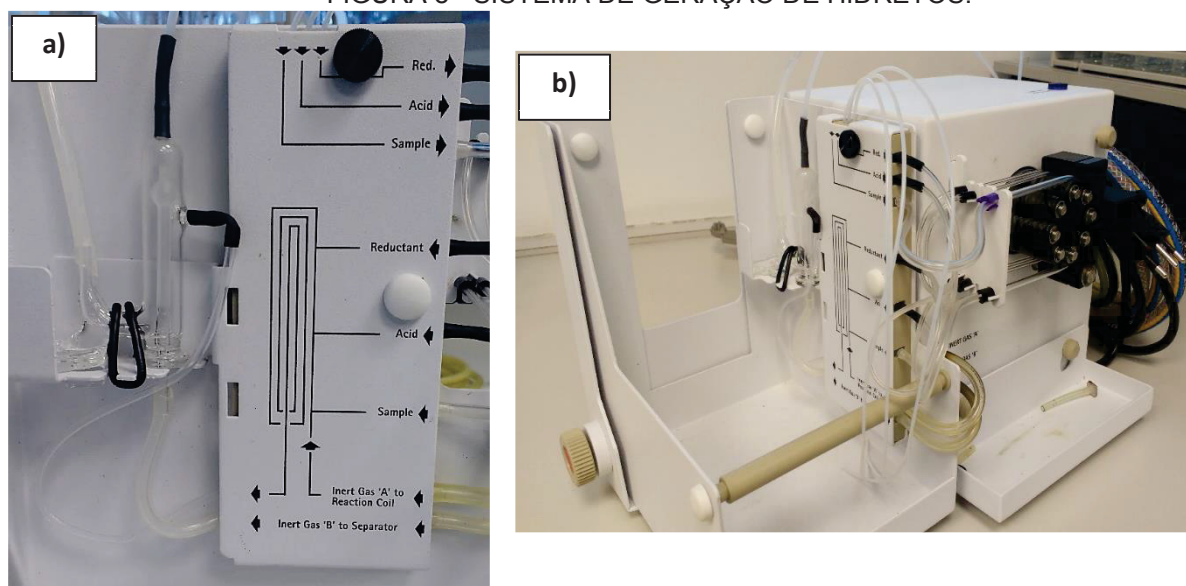
FIGURA 7 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO SISTEMA CVG.



FONTE: Adaptado de DOS SANTOS (2007).

LEGENDA: 1) Saída da espécie química volátil para o ICP OES;
 2) Bobina de reação (tubulação capilar de polietileno 100 cm comprimento, 1,8 mm di.);
 3) Bomba peristáltica (50 rpm);
 4) Entrada da amostra e soluções padrão de calibração;
 5) Entrada de NaBH_4 ;
 6) Entrada do gás de arraste, Argônio;
 7) Controlador de fluxo;
 8) Dreno (tubulação Nalgene®);
 9) Separador de fases.

FIGURA 8 - SISTEMA DE GERAÇÃO DE HIDRETOS.



FONTE: A autora (2017).

LEGENDA: a) Vista do separador de fases e das entradas do agente redutor, ácido e amostra;
b) Vista do sistema CVG completo.

TABELA 2 – PARÂMETROS INSTRUMENTAIS CVG – ICP OES.

ICP OES	
Radiofrequência	40 MHz
Potência de radiofrequência (RF)	1,2 kW
Vazão do gás do plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Vazão do gás de arraste	120 mL min ⁻¹
Tempo de cada replicata	3 s
Tempo de estabilização	35 s
Replicatas	5
Tocha	Quartzo, vista axial
Linha analítica	Te 214,282 nm
CVG	
Vazão da amostra	8,0 mL min ⁻¹
Vazão NaBH ₄	1,0 mL min ⁻¹
Vazão gás arraste , Ar	75 mL min ⁻¹
Concentração NaBH ₄	1,3% m/v (em NaOH 0,4% m/v)
Concentração HCl	6,0 mol L ⁻¹

FONTE: A autora (2017).

No preparo da fase ligante foi utilizada balança analítica Scientech, agitador magnético com aquecimento modelo VarioMag Electronicruhrer, marca Precintch (São Paulo, Brasil) e estufa modelo A4SEDD N° 0213, DeLeo (Rio Grande do Sul,

Brasil). Para a otimização das condições de trabalho para sorção das espécies foi utilizada uma mesa agitadora orbital de bancada modelo 109/1, Nova Ética (São Paulo, Brasil), banho ultrassônico modelo USC-1800A com frequência ultrassônica de 40 kHz e potência ultrassônica de 132 Watts, marca Unique (São Paulo, Brasil) e centrífuga modelo 5430R, marca Eppendorf AG (Alemanha).

A etapa de redução do Te(IV) a Te(VI) foi realizada em um forno de digestão por micro-ondas modelo Ethos Easy com rotor MAXI-44, marca Milestone (Soriso, BG, Itália).

Em todas as medidas de pH foi empregado um potenciômetro modelo 710A da Orion Research Inc. (Boston, EUA), com eletrodo de vidro combinado com referência interna de Ag/AgCl. Imagens de microscopia ótica do argilomineral K-10 foram realizadas com microscópio confocal a laser, Modelo Leica SP5 AOBS.

3.2 REAGENTES, PADRÕES E MATERIAIS

Todos os padrões apresentavam no mínimo grau analítico. Água desionizada (resistividade 18,2 MΩ cm) em sistema Milli-Q (Bedford, EUA). Foi utilizada para as demais etapas: ácido nítrico (HNO₃) (pureza 65% v/v) Merck (Alemanha) e HNO₃ destilado purificado em sistema de destilação sub-boiling SUB-CLEAN Milestone (EUA); peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30% v/v, ácido clorídrico (HCl) (pureza 37%) Panreac (Itália); brometo de potássio (KBr), fluoreto de sódio (NaF), cloreto de cálcio (CaCl₂) e cloreto de magnésio (MgCl₂) (todos os reagentes com pureza ≥ 99,0%) Merck (Alemanha), ácido bórico (H₃BO₄) e hidrogenocarbonato de sódio (NaHCO₃) (todos os reagentes com pureza ≥ 99,8%) Vetec (São Paulo, Brasil); borohidreto de sódio (NaBH₄) (pureza ≥ 99,9%) Neon (Brasil); nitrato de sódio (NaNO₃) (pureza ≥ 98,9%) Biotec (Brasil); argilomineral comercial Montmorilonita K-10 Sigma-Aldrich (Alemanha); agarose K9-9100 (pureza ≥ 98,9%) Kasvi (Espanha); cloreto de sódio (NaCl) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) (ambos pureza ≥ 99,9%) Panreac (Itália); carbonato de sódio (Na₂CO₃) (pureza ≥ 99,9%) Reagen (Brasil); cloreto de estrôncio (SrCl₂) (pureza ≥ 98,9%) Prolab (Brasil).

A solução padrão de Te(IV) 1000 µg L⁻¹ foi preparada a partir de um padrão de TeO₂ 1000 mg L⁻¹ AccuStandard (EUA). Para as determinações instrumentais foi preparada uma curva analítica na faixa de 0-10 µg L⁻¹ em meio de HCl 6,0 mol

L⁻¹. A solução padrão de Te(VI) 1000 µg L⁻¹ foi preparada a partir da oxidação de 100 µL da solução padrão de Te(IV) 1000 mg L⁻¹, em meio de 1,0 mL de HNO₃ concentrado e 1,0 mL de H₂O₂ 30% v/v sob chapa de aquecimento até cessar o desprendimento de gás e atingir o volume de 0,5 mL. As soluções padrão foram estocadas em temperatura ambiente e protegidas da luz, mantendo a estabilidade por 5-7 dias.

Para a etapa de otimização do sistema CVG foram preparadas soluções na faixa de 0% a 2,5% m/v de NaBH₄ em 0,4% m/v de NaOH 1,0 mol L⁻¹ e soluções de HCl na faixa de 1,0% a 60% v/v.

Na etapa de purificação do argilomineral montmorilonita foram realizadas lavagens com solução de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e saturação do argilomineral com solução de NaNO₃ 1,0 mol L⁻¹. Ao final, o argilomineral foi seco e peneirado em peneiras de aço com malhas de *nylon*, confeccionadas em laboratório (FIGURA 9).

FIGURA 9 – PENEIRA DE AÇO.



FONTE: A autora (2018).

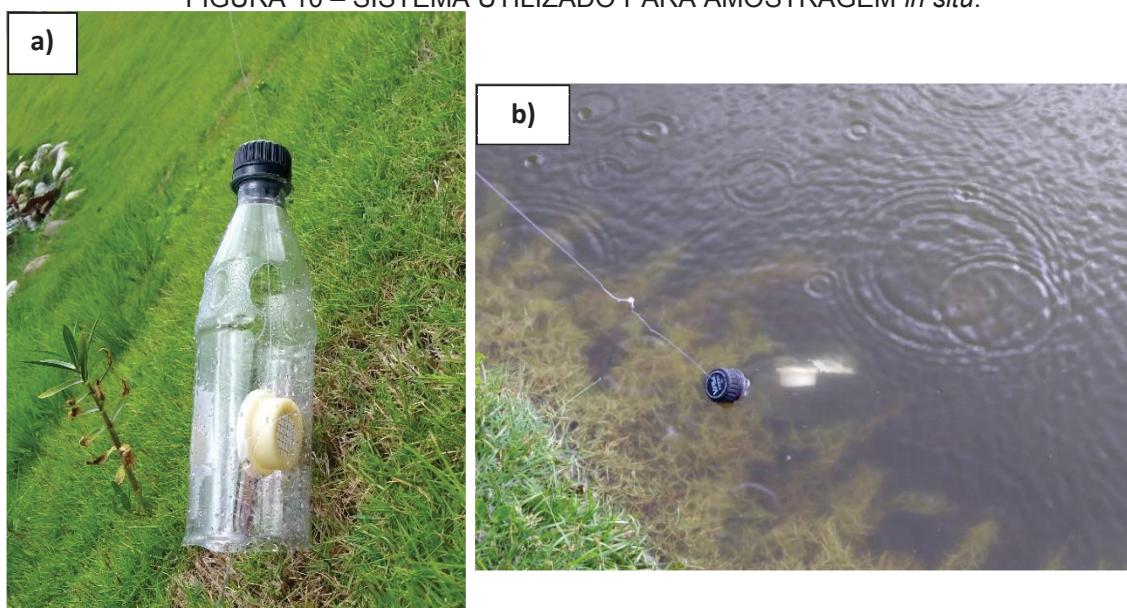
LEGENDA: Peneira em aço d.i. 20 cm com malhas de *nylon* de 330 e 390 mesh, 0,044 e 0,037 mm de abertura de poro, respectivamente.

Nas etapas de otimização foram utilizadas caixas de plástico de 25 L, frascos do tipo Nalgene® (EUA) de 250 mL, tubos de centrifuga do tipo Falcon de 50 mL e agitadores magnéticos.

Para a coleta das amostras de água natural foi utilizada uma corda presa a um balde de plástico de 5 L, sendo as amostras armazenadas em bombonas de plástico de mesmo volume. A amostragem *in situ* foram realizadas a partir de um sistema montado em laboratório, onde os dispositivos foram amarrados com fios de *nylon* de 0,8 mm de espessura protegidos dentro de uma garrafa PET de 600 mL, a qual tinha como função a proteção do dispositivo contra agentes externos (animais), apresentado na Figura 10, sendo adicionado um “peso” na parte inferior do fio de *nylon* para imersão na água e na outra extremidade o fio foi amarrado em um suporte fixo no solo.

As amostragens no litoral foram realizadas em dois pontos, com o uso do mesmo sistema, que foi amarrado na corrente da âncora de uma bóia. No segundo ponto, outro sistema idêntico foi amarrado ao suporte da estrutura de um cais. Não foi necessário o uso de “pesos” uma vez que os dispositivos foram colocados a dois metros de profundidade nos dois pontos. Os pontos de coleta de amostra e amostragens *in situ* serão apresentados no tópico 4.12.

FIGURA 10 – SISTEMA UTILIZADO PARA AMOSTRAGEM *in situ*.



FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: a) Sistema para amostragem *in situ*.

b) Aplicação do sistema de amostragem.

4. METODOLOGIA

4.1 PURIFICAÇÃO DA MMT-K10

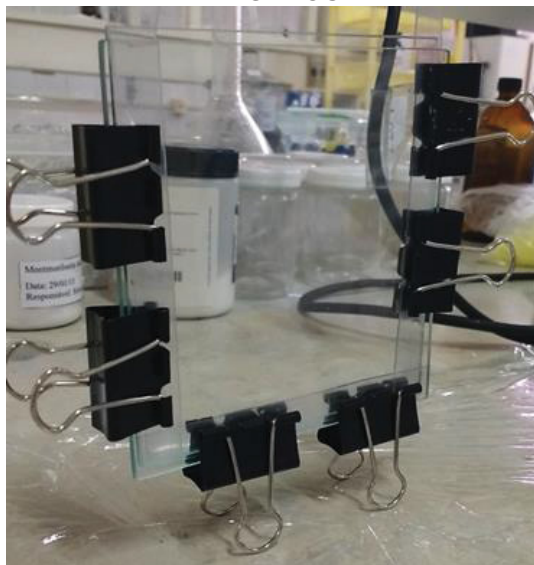
O processo de purificação foi baseado no método desenvolvido por Chostak *et al.*, (2015) e Dos Anjos (2010) constituído pelas seguintes etapas. A uma massa de 20 g de montmorilonita K-10 foi (I) adicionada uma solução de HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo a suspensão levada a aquecimento a 90°C e agitação constante por 60 min; (II) a suspensão foi centrifugada por 15 min a 5500 rpm; com a separação da fase líquida (III) foram adicionados 200 mL de água desionizada ao sólido que permaneceu sob agitação magnética constante durante 5 min a temperatura ambiente, sendo novamente a fase sólida separada por centrifugação. As etapas I, II e III foram realizadas duas vezes. (IV) Em seguida, foi adicionada à fase sólida 200 mL de água desionizada, aquecido a 90°C com agitação magnética constante durante 60 min; sendo as etapas (II) e (III) realizadas novamente. Ao final, (V) uma solução de NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada a fase sólida, passando por agitação por 60 min a temperatura ambiente com posterior execução das etapas (II) e (III). Com o argilomineral purificado, o mesmo foi seco em estufa a 80°C e posteriormente peneirado em malhas de *nylon* de 330 e 390 *mesh* (FIGURA 9). A montmorilonita purificada foi armazenada em frascos plásticos a temperatura ambiente.

4.2 PREPARAÇÃO DA FASE LIGANTE DE MMT K-10 IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE E DA FASE DIFUSIVA DE AGAROSE

Baseado nos estudos de Chostak *et al.*, (2015), a proporção de MMT K-10 e hidrogel de agarose para se obter uma suspensão homogênea durante a fabricação dos discos da fase ligante foi de 12% *m/v* do argilomineral e 1,5% *m/v* de agarose. Seguindo esta proporção, a agarose foi solubilizada em água desionizada previamente aquecida a 80°C sob agitação magnética constante até a obtenção de uma solução translúcida. Em seguida, o argilomineral foi adicionado aos poucos ao hidrogel, mantendo-se agitação e aquecimento constantes por 10 min até a obtenção de uma suspensão homogênea. Para a moldagem da fase foi utilizado o sistema apresentado na Figura 11, sendo a suspensão vertida entre placas de vidro

previamente aquecidas a 80 °C. Para atingir a total solidificação da fase o sistema permaneceu em repouso por 3 horas.

FIGURA 11 – SISTEMA DE MOLDAGEM DA FASE LIGANTE IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE.



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Duas placas de vidro (11 cm X 11 cm e 11 cm X 12 cm); três espaçadores de vidro (12 cm x 2,0 cm x 1,0 mm) (comprimento x largura x espessura) e pregadores de papel.

Para a fabricação das fases difusivas de hidrogel de agarose foi utilizada a mesma proporção de 1,5% *m/v* de agarose, bem como o mesmo processo de solubilização e sistema de moldagem, no entanto, os espaçadores utilizados foram de 0,8 mm de espessura e de material metálico. Os discos das fases ligante e difusiva foram seccionados com molde cilíndrico de plástico com 2,5 cm de diâmetro, sendo armazenados em solução de NaNO_3 0,01 mol L⁻¹ sob refrigeração.

4.3 EFEITO DA FORÇA IÔNICA E pH

Seis diferentes discos da fase ligante de MMT K-10 de mesmo lote foram aplicados por 18 horas a seis diferentes soluções de 250 mL de Te(IV) 10 µg L⁻¹, em pH 7,5 ± 0,2 e temperatura ambiente. Cada solução possuía uma força iônica diferente que variou em 0; 0,01; 0,1; 0,25; 0,5 e 0,7 mol L⁻¹ de NaCl. Da mesma forma, para o estudo do pH, seis discos diferentes de mesmo lote foram expostos nas mesmas condições experimentais de concentração do analito, volume de solução e tempo de aplicação, no entanto, as soluções possuíam força iônica fixa em 0,7 mol L⁻¹ de NaCl e valores diferentes de pH que variaram em 6,0; 6,5; 7,0;

7,5; 8,0 e 8,5, a Figura 12 exibe o processo de aplicação das fases. O pH das soluções foi ajustado com solução de NaOH 0,10 mol L⁻¹ em potenciômetro. Ao final, as fases ligantes foram submetidas a etapa de eluição das espécies e posterior determinação instrumental. O mesmo estudo foi realizado com soluções de Te(VI) 10 µg L⁻¹ nas mesmas condições experimentais descritas para Te(IV). Os sobrenadantes das soluções dos dois experimentos também foram submetidos a análise por CVG-ICP OES.

FIGURA 12 – APLICAÇÃO DAS FASES LIGANTES A SOLUÇÕES SALINAS DE Te(IV) E Te(VI), VARIAÇÃO DE FORÇA IÔNICA.



FONTE: A autora (2017).

4.4 ELUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Te DA FASE LIGANTE

A eluição das espécies de Te dos discos da fase ligante oriundos do experimento descrito anteriormente foi realizada com 25 mL de solução de HCl 6,0 mol L⁻¹, onde as fases foram colocadas em tubos Falcon de 50 mL seguida da adição da solução ácida. Após agitação manual vigorosa dos tubos a fase foi quebrada em pequenos pedaços, formando uma suspensão, que em seguida foi levada a sistema ultrassom por 5 min seguido de centrifugação por 15 min a 5500 rpm. O extrato foi separado da fração sólida e encaminhado para análise instrumental. Para determinação de Te(VI) por CVG após a eluição e separação do extrato foi necessária uma etapa de pré-redução, descrito no tópico 4.5.

As soluções sobrenadantes dos experimentos também foram analisadas por CVG-ICP OES a fim de se realizar os balanços de massa. Uma alíquota de 10,0

mL do sobrenadante foi transferida para tubos Falcon de 50 mL seguida da adição de 10 mL de HCl concentrado, obtendo-se ao final uma concentração ácida igual a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo então o Te(IV) determinado por CVG-ICP OES. Aos sobrenadantes dos ensaios com Te(VI) também foram retirados a mesma alíquota e adicionado o mesmo volume de HCl concentrado, no entanto, passando pelo processo de redução antes da determinação instrumental.

4.5 REDUÇÃO DE Te(VI) A Te(IV) ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Para a redução de Te(VI) dentre os métodos propostos na literatura o mais frequente é uso de HCl concentrado em ebulição. Neste estudo, o método de redução proposto foi adaptado de Yildirim (2002) sendo utilizado o forno de micro-ondas e HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$. Após a etapa de eluição das espécies de Te(VI) da fase ligante o extrato ácido foi submetido a etapa de redução que seguiu o programa descrito na Tabela 3. Ao final, o extrato foi encaminhado para análise instrumental.

TABELA 3 - PROGRAMA DE AQUECIMENTO DO FORNO DE MICRO-ONDAS.

Potência (W)	1800
<i>Etapa 1</i>	
Rampa (min)	15
Temperatura (°C)	100
Patamar (min)	5
<i>Etapa 2</i>	
Rampa (min)	20
Temperatura (°C)	150
Patamar (min)	5
Tempo de ventilação (min)	30

FONTE: Adaptada de YILDIRIM (2002).

4.6 DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e) PARA AS ESPÉCIES DE Te

Neste experimento três discos da fase ligante de mesmo lote foram expostos por 18 horas a diferentes soluções de 250 mL de Te(IV) $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ em força iônica de $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, pH $7,5 \pm 0,2$ e temperatura ambiente. Após este período, os discos foram eluídos, e o extrato juntamente com o sobrenadante das soluções encaminhados para determinação instrumental. O estudo foi realizado nas mesmas condições experimentais para Te(VI), incluindo a etapa de pré-redução antes da

determinação instrumental. O valor de f_e foi calculado dividindo-se a massa eluída dos discos pela massa sorvida nos mesmos.

4.7 EFEITO DO TEMPO DE APLICAÇÃO DA FASE LIGANTE DE MMT K-10 EM ÁGUA SALINA SINTÉTICA

O comportamento da fase ligante de MMT K-10 imobilizada em hidrogel de agarose frente a condições de águas de baixa força iônica foi anteriormente estudado e documentado por Chostak *et al.*, (2015). À vista disso, estudos envolvendo esta matriz não foram realizados neste trabalho. Com o intuito de se aplicar a fase ligante em águas naturais, estudos sobre o comportamento desta fase ligante frente a condições de águas salinas até o momento não foram encontradas na literatura, tornando este trabalho pioneiro na aplicação desta fase ligante em águas oceânicas. Para o estudo do comportamento sortivo da fase MMT K-10 em águas salinas foram preparadas sete soluções diferentes de 250 mL de Te(IV) de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, pH $7,5 \pm 0,2$, força iônica de $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e temperatura ambiente, condições próximas as de águas oceânicas, onde sete diferentes discos da fase ligante de mesmo lote foram expostos a estas soluções em tempos determinados de 2,5; 6,0; 18; 24; 30; 48 e 72 horas. Ao final, as fases ligantes foram submetidas a etapa de eluição, descrita no tópico 4.4 e juntamente com os sobrenadantes encaminhadas a determinação por CVG-ICP OES. O mesmo estudo foi realizado com soluções de Te(VI) de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ nas mesmas condições experimentais, incluindo a etapa de redução descrita no tópico 4.5 antes da determinação instrumental. Do mesmo modo, os sobrenadantes das soluções foram analisados via CVG-ICP OES.

4.8 INTERFERÊNCIAS IÔNICAS EM ÁGUA OCEÂNICA SINTÉTICA

Foram preparados 2 L de solução de água oceânica sintética, de acordo com a norma ASTM D1141-98, composta pelos sais majoritários MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , KCl, NaHCO_3 , KBr, H_3BO_4 e NaF, em pH $7,5 \pm 0,2$, força iônica $0,70 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl e temperatura ambiente. Em duas alíquotas de 250 mL dessa matriz foi preparada uma solução de Te(IV) de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, duas fases ligantes de MMT K-10 de mesmo lote foram expostas de forma separada a estas soluções em tempos

diferentes, uma por 18 horas e outra por 72 horas, sob agitação constante. Em seguida, as fases que sorveram Te(IV) foram retiradas e submetidas as etapas de eluição e determinação instrumental. O mesmo estudo foi realizado para Te(VI), seguindo as mesmas condições experimentais incluindo a etapa de redução. Os sobrenadantes foram analisados por CVG-ICP OES.

4.9 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE PARA AS ESPÉCIES DE Te

Foram montados sete dispositivos DGT, cada um com fase ligante de MMT K-10 imobilizada em hidrogel de agarose, fase difusiva de hidrogel de agarose e membrana filtrante de nitrato de celulose de porosidade $0,45\ \mu\text{m}$. O experimento para água salina foi conduzido a partir da preparação de 11 L de uma solução de Te(IV) $10\ \mu\text{g L}^{-1}$ em caixas de plástico, em pH $7,5\pm 0,2$, força iônica de $0,70\ \text{mol L}^{-1}$ de NaCl e temperatura ambiente. Os dispositivos foram fixados na tampa das caixas com auxílio de linhas de algodão e fitas adesivas, onde foram expostos a estas soluções sob agitação magnética constante e retirados, um a um, após intervalos de tempo determinados de 2,5; 6; 18; 24; 30; 48 e 72 horas de aplicação, como mostrado na Figura 13.

FIGURA 13 – SISTEMA EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE.



FONTE: A autora (2018).

Os discos da fase ligante que sorveram Te(IV) foram retirados do dispositivo e eluídos de acordo com o tópico 4.4, sendo os extratos encaminhados a determinação instrumental. O estudo também foi realizado para Te(VI) nas mesmas

condições experimentais incluindo a etapa de redução dos extratos. O sobrenadante das soluções foi analisado por CVG-ICP OES.

4.10 CÁLCULO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE

O coeficiente de difusão aparente para as espécies foi determinado empregando-se a equação (5), aplicando os respectivos coeficientes angulares das curvas obtidas do estudo descrito no tópico 4.9.

$$D = (a \Delta g) (C A)^{-1} \quad (5)$$

Onde:

D: coeficiente de difusão das espécies na camada de difusão, em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$;

a: o coeficiente angular da reta definida pela relação massa da espécie difundida por unidade de tempo em $\mu\text{g s}^{-1}$;

Δg : espessura do gel difusivo cm;

C: concentração da solução $\mu\text{g cm}^{-3}$;

A: área exposta a solução externa cm^2 .

Os coeficientes de difusão foram corrigidos para a temperatura padrão de 25 °C, a partir da equação de Stokes–Einstein que fornece uma relação aproximada entre coeficiente de difusão, viscosidade e temperatura, expresso na equação (6).

$$(D_1 \mu_1) (T_1)^{-1} = (D_2 \mu_2) (T_2)^{-1} \quad (6)$$

Sendo que,

D_1 : é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) da espécie no hidrogel determinado na temperatura T_1 ;

D_2 : é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) da espécie no hidrogel na temperatura T_2 ;

μ_1 : é a viscosidade (kg ms^{-1}) do solvente na temperatura T_1 ;

μ_2 : é a viscosidade (kg ms^{-1}) do solvente na temperatura T_2 ;

T_1 e T_2 : são as temperaturas absolutas.

4.11 ESTUDO DE RECUPERAÇÃO COM DGT

Neste estudo nove dispositivos DGT foram expostos em grupos de três a 1,0 L de soluções Te(IV) nas concentrações de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$, $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $20 \mu\text{g L}^{-1}$ preparadas em água marinha natural em pH $7,6 \pm 0,1$, durante 18 horas sob agitação magnética constante. Os dispositivos foram retirados e as fases ligantes submetidas a etapa de eluição para posterior determinação instrumental. O mesmo ensaio foi realizado com Te(VI) seguindo as mesmas condições experimentais. Os discos foram eluídos e o extrato levado a redução em forno de microondas para determinação instrumental. Os sobrenadantes das soluções também foram analisados por CVG- ICP OES.

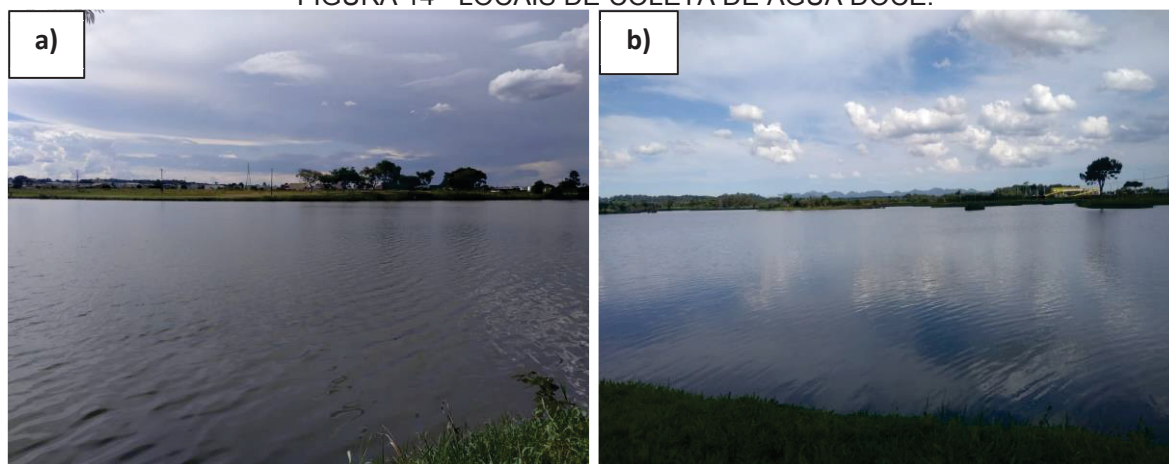
As concentrações das espécies retidas no dispositivo foram calculadas através das equações (1) e (4), empregando o coeficiente de difusão aparente obtido no tópico 4.10. A porcentagem de recuperação foi calculada pela diferença da concentração retida no dispositivo e a concentração inicial da solução.

4.12 ESPECIAÇÃO REDOX DE Te EM ÁGUAS NATURAIS

Três amostras de água natural foram coletadas em três pontos distintos do litoral paranaense, nas regiões do município de Paranaguá (latitude - $25^{\circ}51'95.77''\text{S}$, longitude $-48^{\circ}50'44.18''\text{O}$), Pontal do Paraná (latitude - $25^{\circ}71'48.96''\text{S}$, longitude $-48^{\circ}47'84.1''\text{O}$) e Matinhos (latitude $-25^{\circ}82'01\text{S}$, longitude $-48^{\circ}53'04.55''\text{O}$). Em cada ponto foram coletados 10 L de água, o pH das amostras permaneceu na média de $7,6 \pm 0,1$ e a temperatura na média de $22 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$.

Também foram realizadas coletas de águas doce em dois pontos, o primeiro situado no Parque das Águas (latitude $-25^{\circ}44'20.08$, longitude $-49^{\circ}14'57.10$) localizado na cidade de Pinhais, região metropolitana de Curitiba, e o segundo no Parque Náutico (latitude $-25^{\circ}51'69.20$, longitude $-49^{\circ}21'75.45$) localizado na cidade de Curitiba, sendo os locais apresentados na Figura 14. O pH das amostras foi em média de $6,6 \pm 0,1$ e a temperatura na média de $22 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

FIGURA 14 - LOCAIS DE COLETA DE ÁGUA DOCE.



FONTE: A autora (2018).
 NOTA: a) Parque das Águas;
 b) Parque Náutico.

Com o intuito de realizar a aplicação do dispositivo próximo a condições reais, amostragens *in situ* foram realizadas em região de água doce e água salgada. Em água doce o local escolhido foi a lagoa situada no Instituto de Tecnologia do Paraná (Tecpar), na região da Cidade Industrial de Curitiba (FIGURA 15), quatro dispositivos DGT foram dispostos em dois pontos diferentes do lago (latitude - $25^{\circ}49'48,76$, longitude $-49^{\circ}33'43.55$ e latitude $-25^{\circ}49'60.10$, longitude $-49^{\circ}33'48.41$).

FIGURA 15 – LOCAL DE AMOSTRAGEM *IN SITU* NO TECPAR.

FONTE: A autora (2019).

No litoral paranaense foram escolhidos também dois pontos de amostragem, um em alto mar próximo da região de passagem de navios ao Porto de Paranaguá, na cidade de Pontal do Sul, onde três dispositivos foram amarrados a uma bóia de sinalização. O segundo ponto escolhido foi o cais de uma empresa localizada na

mesma cidade, especializada em engenharia e construção de estruturas. Os dispositivos foram amarrados a dois metros profundidade em ambos os locais.

As amostras de água coletadas foram levadas a laboratório e transferidas para caixas de plástico, onde três dispositivos DGT, com fase ligante de MMT K-10, fase difusiva de agarose e membrana filtrante de 0,45 μm , foram expostos por 72 horas com agitação constante do meio, a fim de sorver as espécies de Te de forma separada (FIGURA 16). Nas amostragens realizadas *in situ* os dispositivos permaneceram expostos pelo mesmo período.

FIGURA 16 – ESPECIAÇÃO DE Te EM ÁGUAS NATURAIS EM LABORATÓRIO.



FONTE: A autora (2018).

Ao final de todas as amostragens, os dispositivos destinados a sorção de Te(IV) foram retirados e as fases ligantes foram submetidas a etapa de eluição, sendo o extrato destinado a determinação instrumental. As fases ligantes dos dispositivos destinados a sorção de Te(VI) passaram pelo mesmo processo de eluição, sendo o extrato submetido a redução por micro-ondas antes da determinação por CVG-ICP OES.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL

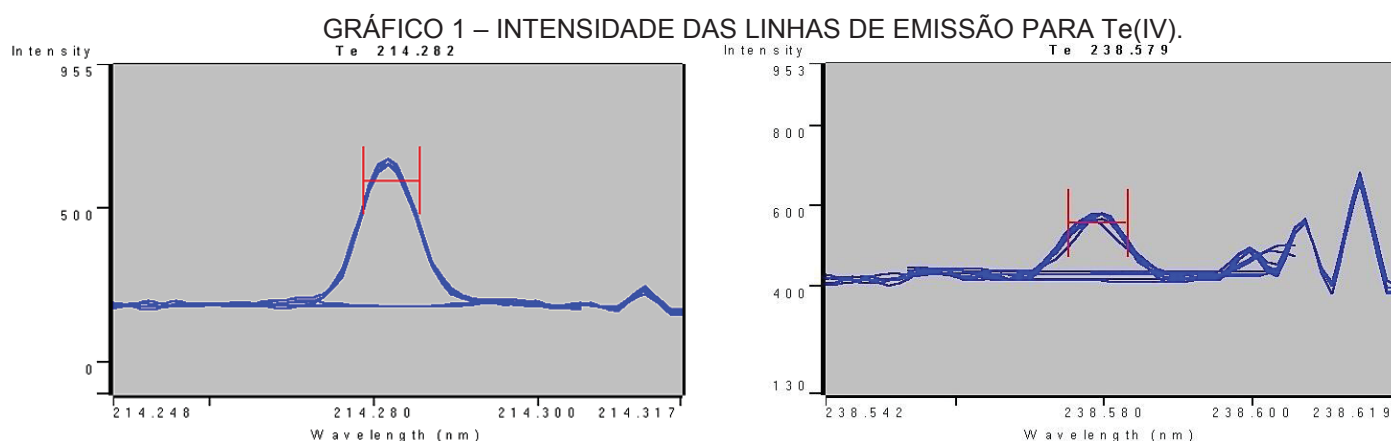
A determinação de Te pela técnica CVG-ICP OES requer que as condições instrumentais sejam otimizadas para garantir a formação adequada da espécie volátil, H_2Te , bem como seu transporte e ionização no plasma. A formação ocorre a partir da reação química (5):



Para a etapa de otimização foram avaliadas as seguintes variáveis do sistema: linhas analíticas, concentração de NaBH_4 , concentração de HCl , vazão do gás de arraste e potência de radiofrequência (RF).

5.1.1 Linhas analíticas

A escolha da linha analítica apropriada em ICP OES garante a maior sensibilidade e seletividade na determinação do analito. Foram investigados os seguintes comprimentos de onda de emissão para Te: 214,282 nm e 238,579 nm. O Gráfico 1 apresenta a intensidade de emissão obtida para cada linha.



FONTE: A autora (2018).

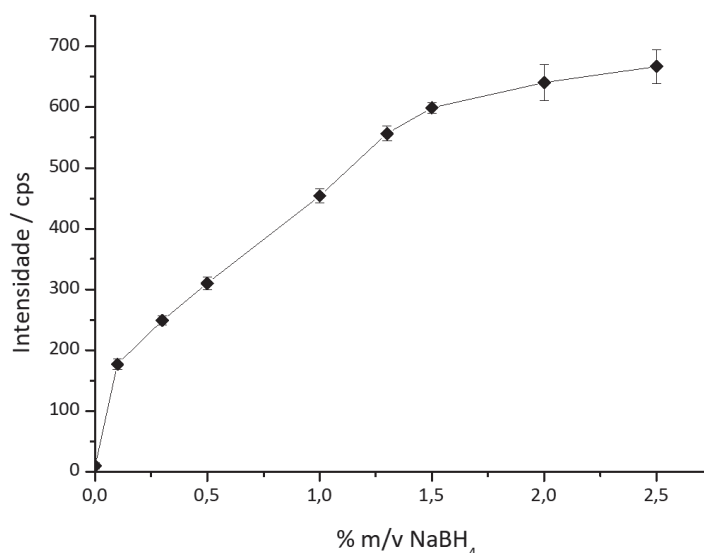
NOTA: Sinais de emissão obtidos a partir de uma solução de Te(IV) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ em sistema CVG-ICP OES (n=5).

A definição dos parâmetros instrumentais para o sistema CVG-ICP OES dependem da linha analítica escolhida, o que confere importância ao estudo deste parâmetro. Dentre as duas linhas analíticas investigadas, a mais adequada foi 214,282 nm, neste comprimento de onda a relação sinal/ruído (background) foi menor, quando comparada à linha analítica 238,579 nm, e a intensidade de emissão foi maior. Estas características conferem melhor sensibilidade e menores limites de detecção. Dessa forma, o comprimento de onda de 214,282 nm foi definido para os posteriores estudos.

5.1.2 Efeito da concentração de NaBH_4

O efeito da concentração do agente redutor foi estudado na faixa de 0,1 a 2,5% *m/v*, os resultados são apresentados no Gráfico 2. Nestas soluções foi utilizado 0,4% *m/v* de NaOH para estabilizar a solução, evitando a hidrólise do NaBH_4 .

GRÁFICO 2 – EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE NaBH_4 NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV) .



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Solução padrão de Te(IV) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$, RF $1,2 \text{ kW}$ e gás de arraste a 75 mL min^{-1} .
As barras representam o desvio padrão ($n=3$) para 95% de confiança.

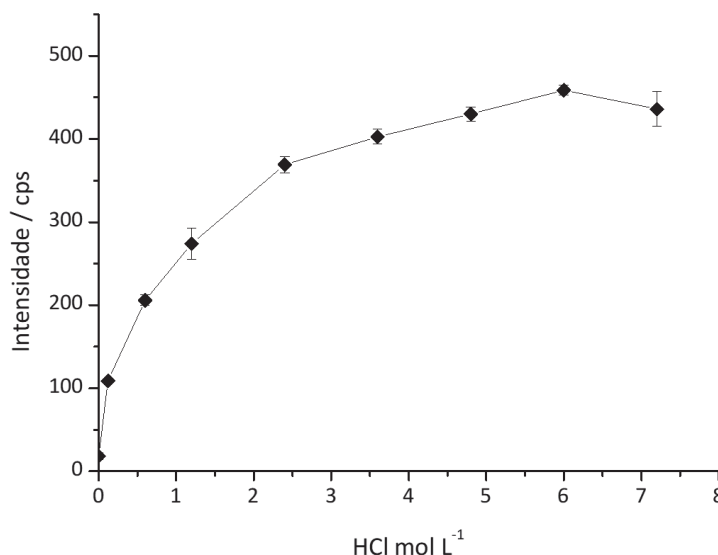
Os resultados deste estudo mostram que o aumento gradual da concentração de NaBH_4 proporciona o acréscimo na intensidade do sinal de emissão do analito, ou seja, ocorre o favorecimento da formação de H_2Te . Entretanto, observou-se que o uso de concentrações elevadas acaba por gerar

grande turbulência no separador de fases, com a formação excessiva de $H_{2(g)}$ e vapor d'água, produtos da reação química que como consequência causam instabilidade e até a extinção do plasma. Dessa forma, optou-se por definir a concentração de 1,3% *m/v* para $NaBH_4$ como a mais adequada, pois, não foi observada turbulência significativa e a intensidade de emissão foi suficientemente elevada.

5.1.3 Efeito da concentração de HCl

A reação de formação de hidretos voláteis ocorre em meio ácido, sua função principal na CVG é promover a hidrólise do agente redutor, $NaBH_4$, disponibilizando a formação de gás hidrogênio para a geração. O efeito da concentração de HCl foi estudada na faixa de 0 a 8,0 mol L^{-1} (0 a 60% *v/v*), os resultados apontaram que a intensidade do sinal de emissão para Te(IV) aumenta de forma proporcional ao aumento da concentração de HCl (GRÁFICO 3).

GRÁFICO 3 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE HCl NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV).



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Solução padrão de Te(IV) 10 $\mu g L^{-1}$, $NaBH_4$ 1,0% *m/v* (em 0,40% *m/v* NaOH), gás de arraste a 75 mL min^{-1} e RF 1,2 kW. As barras representam o desvio padrão ($n=3$) para 95% de confiança.

Uma segunda observação indicou que concentrações a partir de 6,0 mol L^{-1} ocasionaram uma diminuição significativa na intensidade de emissão do analito. No entanto, o uso de concentrações elevadas de HCl em CVG, aliado a baixas

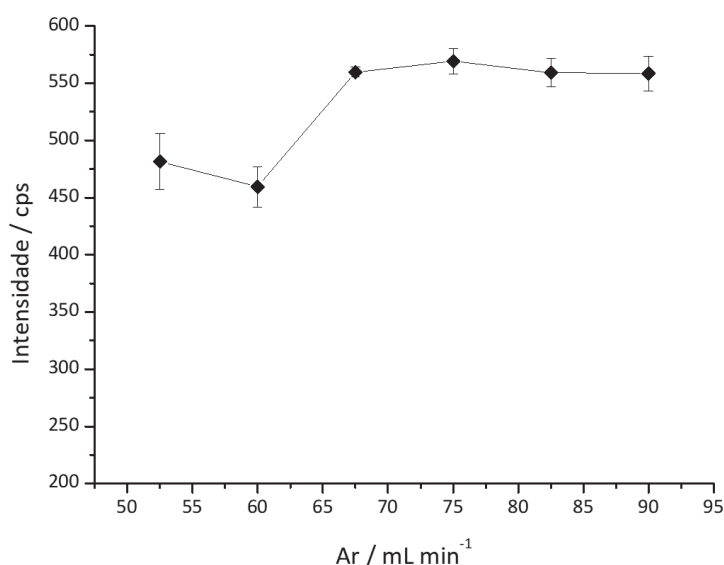
concentrações de NaBH_4 , proporcionam o aumento da solubilidade de precipitados de íons metálicos interferentes, formados pela ação do agente redutor. A concentração elevada de HCl leva a formação de cloro complexos destes íons interferentes, assegurando a redução da formação de precipitados que possam vir a adsorver H_2Te (WELZ e SCHUBERT-JACOBS, 1986).

Os resultados então indicam que a concentração ótima de HCl de $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ está adequada para a determinação de Te , sendo que as concentrações indicadas na literatura não são menores de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ para a geração do hidreto. Diante disso, a concentração de HCl determinada para os demais estudos foi de $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ (50% v/v).

5.1.4 Efeito da vazão do gás de arraste argônio

A vazão do gás de arraste no sistema CVG também é um parâmetro que interfere na intensidade de emissão do sinal para Te(IV) em ICP OES, sendo um dos parâmetros a serem otimizados no sistema. Utiliza-se comumente para esta função o gás argônio (Ar), a vazão deste afeta a eficiência de transporte dos hidretos formados na bobina de reação do sistema CVG para o plasma. A faixa de vazão de Ar estudada foi de 35 a 60 psi (52,5 a 90 mL min^{-1}), sendo o resultado apresentado no Gráfico 4.

GRÁFICO 4 - EFEITO DA VAZÃO DO GÁS DE ARRASTE (Ar) NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV) .



FONTE: A autora (2017).

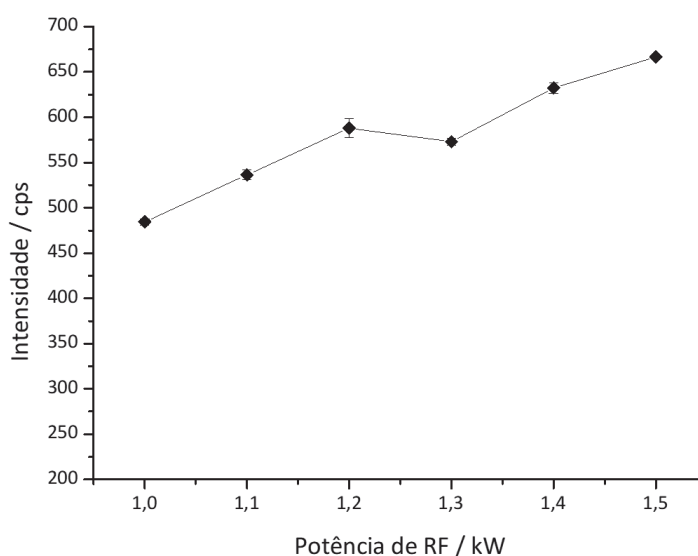
NOTA: Solução padrão de Te(IV) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, NaBH_4 1,3% m/v (em 0,40% m/v NaOH), HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e RF 1,2 kW. As barras representam o desvio padrão ($n=3$) para 95% de confiança.

Experimentalmente, o aumento na vazão do gás de arraste produz um aumento da intensidade de emissão do sinal do analito, proveniente da eficiência no transporte dos hidretos. Os experimentos evidenciaram que uma vazão abaixo de 60 mL min^{-1} não foi suficiente para o transporte eficiente do hidreto formado, sendo que vazões acima de 70 mL min^{-1} já proporcionaram aumento na intensidade do sinal. Sendo assim, a vazão de 75 mL min^{-1} foi definida como a mais adequada, sendo adotada para os demais estudos futuros.

5.1.5 Efeito da potência de RF

A faixa estudada foi entre 1,0 a 1,5 kW e os resultados do impacto desta variável na intensidade do sinal de emissão para Te(IV) são apresentados no Gráfico 5. A potência de RF exerce grande influência no sinal analítico, uma vez que está diretamente relacionada à transferência de energia do plasma para as espécies provocando o fenômeno de emissão. Sendo assim, a intensidade de emissão das linhas analíticas, bem como o sinal de fundo, é fortemente dependente desta variável, afetando diretamente a precisão na determinação do analito e os limites de detecção alcançados pela técnica.

GRÁFICO 5 - EFEITO DA POTÊNCIA DE RF NA INTENSIDADE DO SINAL DE EMISSÃO PARA Te(IV).



FONTE: A autora (2017).

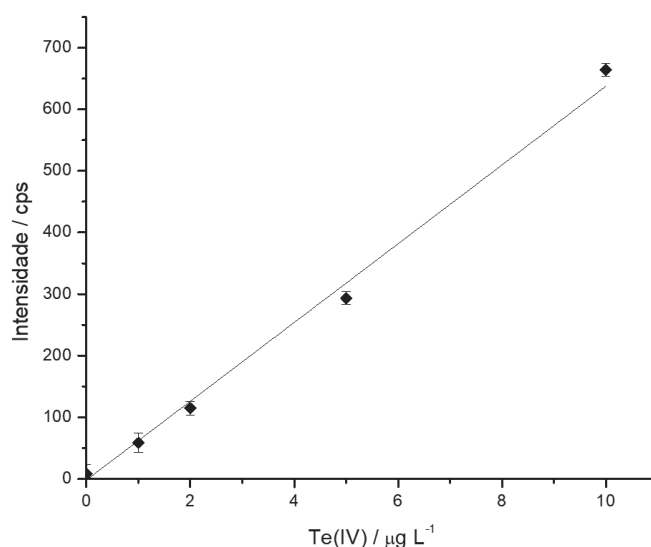
NOTA: Solução padrão de Te(IV) $10 \mu\text{g L}^{-1}$, NaBH_4 1,3% *m/v* (em 0,40% *m/v* NaOH), HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e vazão do gás de arraste Ar 75 mL min^{-1} . As barras representam o desvio padrão ($n=3$) para 95% de confiança.

Para este estudo, a intensidade do sinal de emissão para Te(IV) apresentou oscilações com o aumento da potência de RF, que pode ser explicada pelo aumento energético do plasma, que ocorre acima de 1,0 kW, acarretando na elevação da população de átomos e/ou íons excitados e na quantidade de emissão de radiação. Este fenômeno acaba desestabilizando o equilíbrio necessário para a formação do plasma, ocasionando por vezes sua extinção. Mesmo com a oscilação apresentada, o aumento do sinal de emissão foi proporcional a potência de RF aplicada. Entretanto, apesar de ser atraente a utilização de maiores valores de potência de RF, deve-se levar em conta a estabilização do plasma e a conservação da vida útil do gerador de radiofrequência. Assim, a potência de RF de 1,2 kW foi selecionada, uma vez que proporcionou um resultado satisfatório sem causar instabilidade ao sistema.

5.1.6 Figuras de mérito

Empregando as condições de compromisso definidas, as figuras de mérito analítico foram estabelecidas. A curva analítica foi preparada com padrão de Te(IV) na faixa de 0 - 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de HCl 6,0 mol L^{-1} . O coeficiente de correlação linear obtido foi de 0,9997, apresentado no Gráfico 6. O LOD, calculado como 3 vezes a estimativa do desvio padrão de 7 medidas da prova em branco, divididos pelo coeficiente angular da curva analítica, apresentou o valor de 0,098 $\mu\text{g L}^{-1}$. O LOQ, calculado como 10 vezes a estimativa do desvio padrão de 7 medidas da prova em branco, apresentou o valor de 0,30 $\mu\text{g L}^{-1}$ (INMETRO, 2016).

GRÁFICO 6 - CURVA ANALÍTICA PARA SOLUÇÃO PADRÃO DE Te(IV), POR CVG-ICP OES.



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Curva analítica para Te(IV) nas concentrações de 0, 1; 2; 5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ em meio de HCl 6,0 mol L^{-1} . As barras representam o desvio padrão ($n=3$) para 95% de confiança.

5.2 PURIFICAÇÃO DA MMT K-10

Com o objetivo de empregar o argilomineral MMT K-10 na pré-concentração de espécies de Te, e considerando que este elemento está presente em concentrações traço a ultra traço em águas naturais, uma etapa de purificação do material foi realizada, constituída basicamente em lavagens ácidas, saturação com NaNO_3 , secagem e peneiramento.

A lavagem com HNO_3 teve como objetivo principal a remoção de impurezas, especialmente íons metálicos e a ativação do argilomineral. Em virtude da estrutura dos argilominerais, ocorre nesta a existência das chamadas “galerias”, espaços entre as lamelas da estrutura nas quais residem cátions trocáveis como Na^+ , Ca^{2+} , Li^+ , fixos eletrostaticamente, com função de compensar cargas negativas geradas por substituições isomórficas na estrutura. A possível presença de cátions como Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} e Pt^{2+} neste argilomineral pode ocasionar interferências na determinação de Te(IV) pelo sistema CVG, se forem eluídos juntamente com o Te presente na fase ligante.

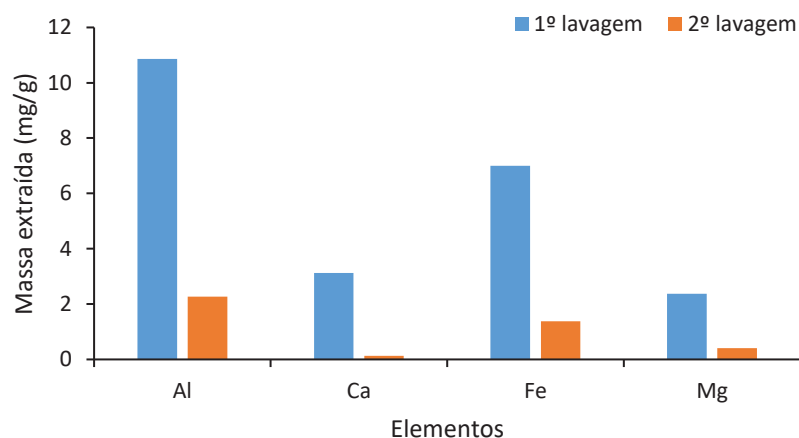
O Cu^{2+} é o principal íon metálico que interfere no sinal de Te, sua presença na determinação do analito pode levar a competição pelo agente redutor, com a redução do Cu na presença de borohidreto, formando $\text{Cu}(0)$, como também a formação de CuTe . Estas espécies podem precipitar, adsorvendo os hidretos de Te

formados, diminuindo a intensidade do sinal analítico e ocasionando erro na determinação da concentração de Te. O mesmo ocorre com Co^{2+} e Ni^{2+} e Pt^{2+} .

Já a ativação da estrutura do argilomineral proporciona a troca dos íons interlamelares por íons H^+ , este processo geralmente aumenta a área superficial, acidez e porosidade do argilomineral, junto com a eliminação de impurezas.

Uma análise em varredura em ICP OES dos extratos das lavagens ácidas do argilomineral foi realizada, sendo os seguintes elementos determinados: Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, Sb, Se, Sn, Sr e Zn. No Gráfico 7 são apresentados os resultados obtidos.

GRÁFICO 7 – MASSA DOS METAIS EXTRAÍDOS EM MAIOR CONCENTRAÇÃO DA MMT K-10 A PARTIR DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO PROPOSTO.



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Extrato das lavagens da montmorilonita K-10 feitas com HNO_3 1,0 mol L^{-1} a 90 °C, analisado via ICP OES.

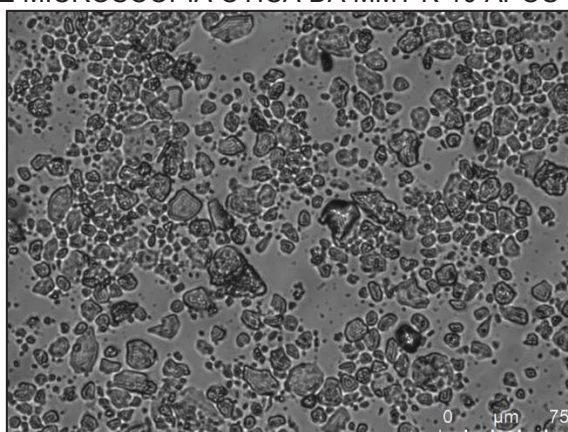
Avaliando estes resultados pode-se observar que com apenas duas lavagens foi possível a redução significativa da presença de íons metálicos interferentes na estrutura da MMT K-10. A presença de Cu foi afirmativa, no entanto, apresentando concentração de 2,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ do argilomineral, bem abaixo quando comparado com os demais elementos encontrados. Já as concentrações de Co e Ni foram inferiores ao LOD.

A presença de Al e Fe em maiores concentrações já era esperado, uma vez que a montmorilonita é composta majoritariamente por estes íons, sendo esta a fórmula química aceita para o argilomineral (Mg, Ca) O. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_5\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, onde os íons de Al podem ser trocados por Fe nas chamadas substituições isomórficas.

O tratamento com NaNO_3 promoveu a troca dos íons H^+ por Na^+ presentes nas galerias ocasionando a saturação da MMT K-10. Por ser um íon monovalente o Na^+ é mais facilmente trocável na estrutura do argilomineral, pois permanece em posições interlamelares e na superfície carregada negativamente da montmorilonita, a partir da formação de interações eletrostáticas fracas o suficiente para não haver uma competição pela sorção nestes sítios, sendo mais fácil sua troca por cátions de carga divalente ou maiores. (ABOLINO *et al.*, 2008; TEIXEIRA-NETO e TEIXEIRA-NETO, 2009). A montmorilonita industrial é saturada com íons K^+ , a troca destes íons por Na^+ acarreta no aumento do espaçamento basal (espaço entre as lamelas da estrutura cristalina), facilitando as trocas iônicas no argilomineral.

As etapas finais de secagem e peneiramento também desempenharam papel relevante, a secagem a temperatura controlada não permite maior modificação estrutural da MMT K-10, além de finalizar o processo de ativação do argilomineral, removendo moléculas de H_2O sorvidas na estrutura deixando acessíveis sítios ocupados por estas moléculas (PINTO, OLIVEIRA e RIBEIRO, 2008). O peneiramento proporcionou a obtenção de uma distribuição granulométrica conhecida, como apresentado na Figura 17, segundo fornecedor, a montmorilonita apresenta área específica, calculada por BET, de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e volume de microporos de $0,1 \text{ mL g}^{-1}$ (FROIS *et al.*, 2011).

FIGURA 17 - IMAGEM DE MICROSCOPIA ÓTICA DA MMT K-10 APÓS PENEIRAMENTO.



FONTE: A autora (2017).

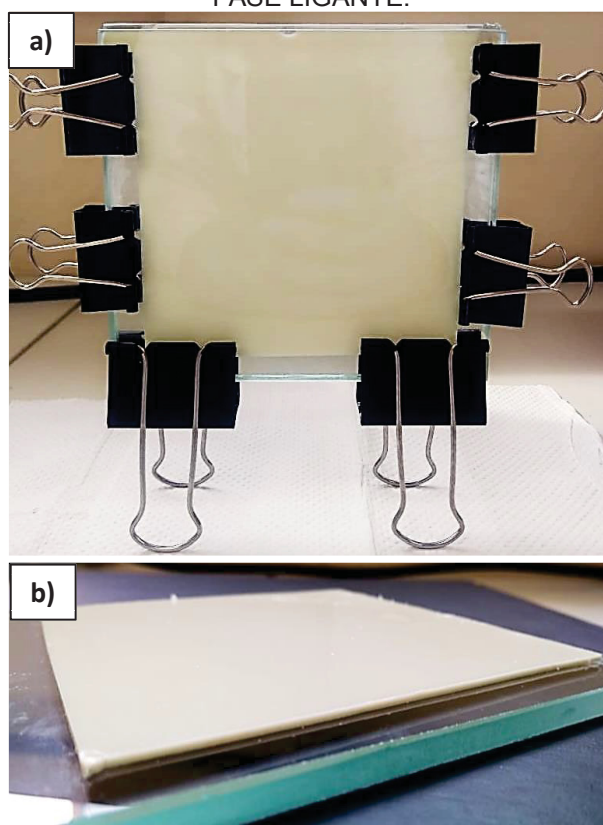
5.3 IMOBILIZAÇÃO DA MMT K-10 EM HIDROGEL DE AGAROSE E PREPARAÇÃO DA FASE DIFUSIVA DE AGAROSE

O dispositivo DGT comercial utiliza como fase difusiva um hidrogel de poliacrilamida (APA), no entanto, outro material vem sendo extensivamente aplicado para a mesma função, a agarose. O hidrogel de agarose é atualmente aplicado como fase difusiva em medições com DGT para metais como Hg, urânio e aplicações para orgânicos como antibióticos e bisfenóis. A característica mais atrativa que levou a sua utilização no DGT, além do elevado tamanho de poro (>20 nm), foi sua baixa influência na taxa de difusão de ânions e cátions, mesmo apresentando grupos funcionais que possuem densidade de carga negativa, sendo a maioria destes sítios de interação eletrostática de grupos piruvato e sulfônico (WANG *et al.*, 2016; TAFUTI-CARDONA *et al.*, 2015). Devido a tais características, a agarose passou a ser aplicada também como suporte para fases ligantes em DGT.

Baseado nos estudos de Menegário *et al.*, (2010) que imobilizaram *Saccharomyces cerevisiae*, um substrato biológico, em hidrogel de agarose para atuar como fase ligante, Chostak *et al.*, (2015) imobilizaram a MMT K-10 em hidrogel de agarose, a fim de atuar como fase ligante para o dispositivo DGT.

Neste trabalho, após o processo de purificação, a MMT-K10 foi imobilizada em hidrogel de agarose utilizando um sistema de moldagem composta por placas de vidro e espaçadores de mesmo material. Este sistema proporcionou a obtenção de um filme de suspensão de MMT K-10 e agarose com espessura de 1,0 mm (sendo este valor utilizado em fases ligantes destinadas a retenção de espécies inorgânicas) e com estética homogênea, sem bolhas ou regiões desformes, como apresentado na Figura 18.

FIGURA 18 – MMT K -10 IMOBILIZADA EM HIDROGEL DE AGAROSE, MOLDAGEM DA FASE LIGANTE.

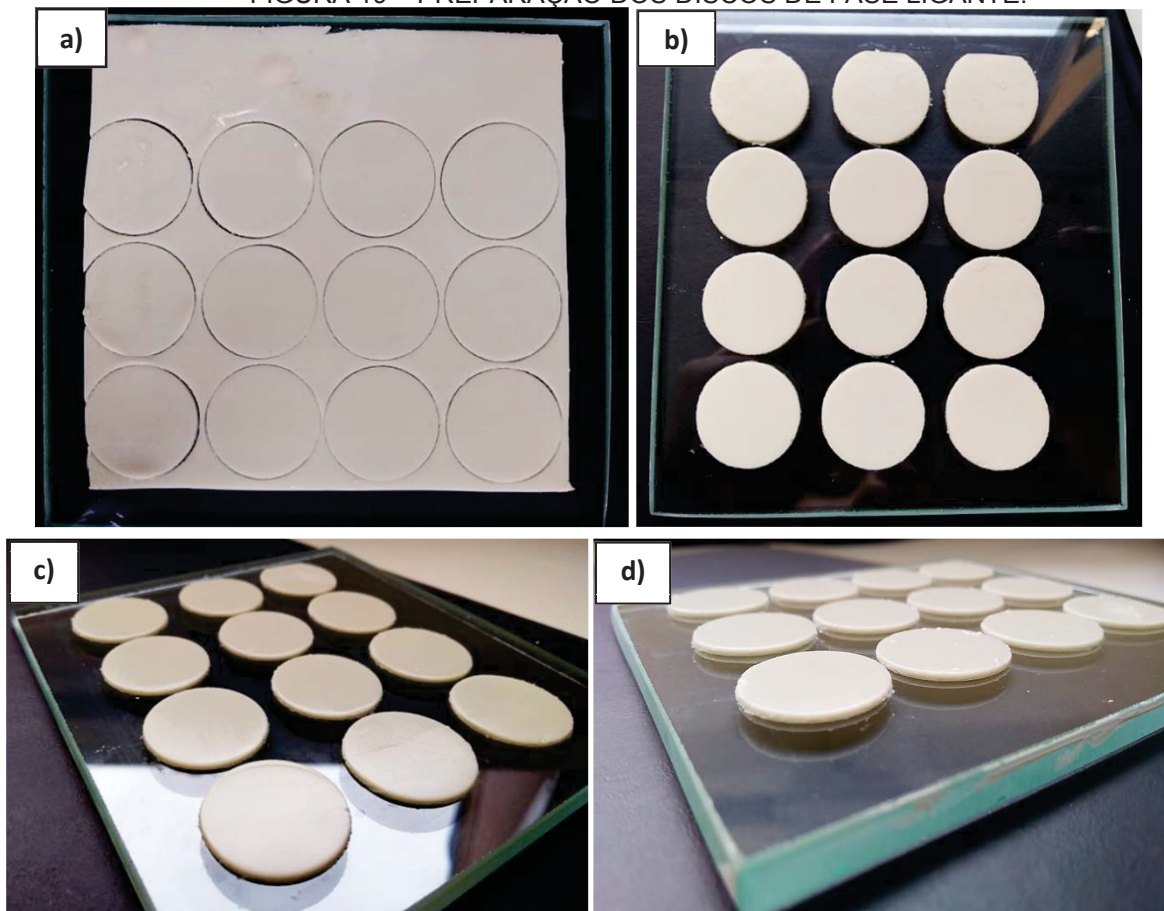


FONTE: A autora (2018).

NOTA: a) Moldagem da fase ligante; b) Fase ligante após cura, homogênea e com espessura de 1,0 mm.

Os discos foram seccionados com diâmetro de 2,5 cm, mesmo diâmetro da base do dispositivo DGT, sendo armazenadas em soluções de NaNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a fim de se manter a composição do meio com o mesmo íon de que a MMT K-10 foi saturada. Na Figura 19 é apresenta a preparação dos discos.

FIGURA 19 – PREPARAÇÃO DOS DISCOS DE FASE LIGANTE.



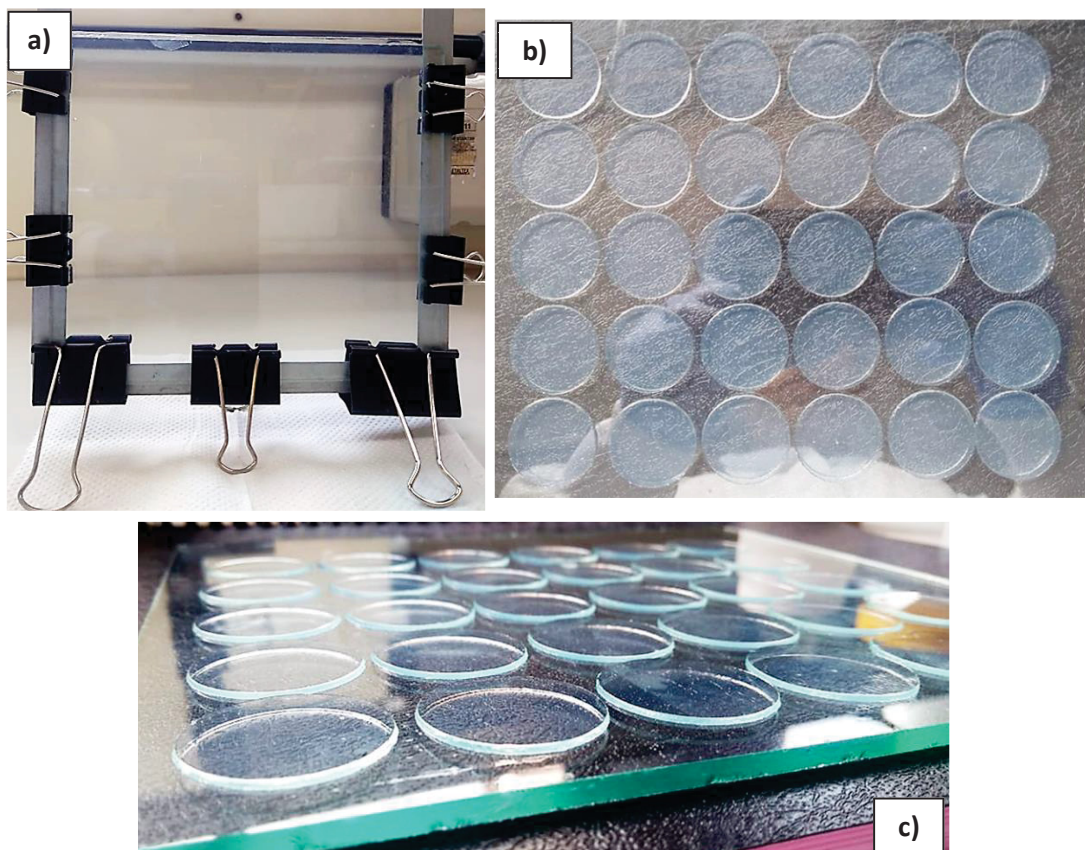
FONTE: A autora (2018).

NOTA: a) Secção dos discos de fase ligante; b) e c) Visão superior dos discos, apresentação da uniformidade e homogeneidade; d) Visão lateral dos discos de fase ligante, apresentação da espessura de 1,0 mm.

A imobilização da MMT K-10 em hidrogel de agarose proporcionou maior dispersão do argilomineral, aumentando a distância entre as galerias da estrutura. A presença de íons Na^+ , de menor valência, atuando como um contra íon na estrutura, aumenta a capacidade de expansão do material quando comparada com a montmorilonita saturada com íons Ca^{2+} , por exemplo, a expansão do material permite então maior capacidade de pré-concentração de espécies metálicas. A imobilização também aumenta a robustez da técnica DGT e a possibilidade de reprodução das fases ligantes com características semelhantes (homogeneidade, diâmetro e espessura), levando a reprodutibilidade dos resultados (CHOSTAK *et al.*, 2015)

As fases difusivas também foram fabricadas em laboratório, mantendo-se a proporção de 1,5 % *m/v* utilizada nas fases ligantes, no entanto, a espessura empregada foi a mesma utilizada na fase difusiva do dispositivo comercial, 0,8 mm. O processo de preparação das fases difusivas é apresentado na Figura 20.

FIGURA 20 – PREPARAÇÃO DAS FASES DIFUSIVAS DE AGAROSE.



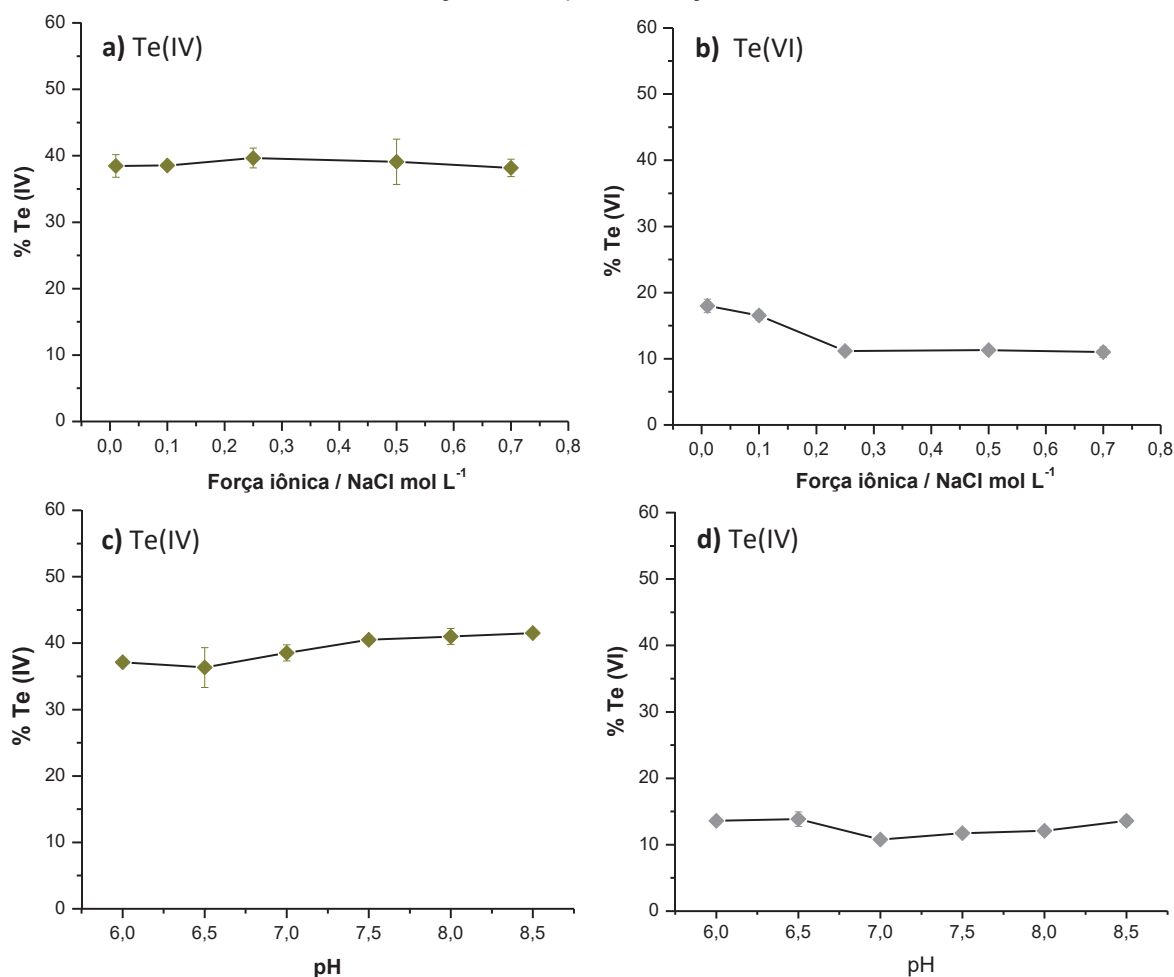
FONTE: A autora (2018).

NOTA: a) Moldagem da fase difusiva de agarose; b) Vista superior dos discos seccionados de fase difusiva, apresentação da homogeneidade/uniformidade; c) Vista lateral dos discos de fase difusiva, apresentação da espessura de 0,8 mm.

5.4 EFEITO DA FORÇA IÔNICA E pH

Com intuito da aplicação da fase ligante para a pré-concentração de espécies de Te em águas naturais, foram estudadas as interferências dos principais parâmetros físico-químicos que afetam o processo sortivo em matrizes aquosas: pH e força iônica. Os resultados são apresentados no Gráfico 8, e mostram que não houve interferências significativas destes parâmetros na sorção dos oxianions de Te, TeO_3^{2-} e TeO_4^{2-} , pela fase ligante.

GRÁFICO 8 – COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE MMT K-10 FRENTE À VARIAÇÕES DE pH E FORÇA IÔNICA.



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Porcentagem de Te(IV)/Te(VI) sorvida pela fase ligante sob diferentes condições de pH e força iônica, após 18 horas de aplicação. Concentração inicial das soluções no estudo 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. As barras de erro representam o desvio padrão ($n=3$).

Com relação a não influência do pH no processo sortivo, dois aspectos precisam ser considerados. O primeiro quanto as espécies em solução, segundo o diagrama de E/pH para Te as espécies predominantes em águas na faixa de pH estudado são oxiânions, tanto o Te(IV) quanto Te(VI). O segundo aspecto a ser levado em consideração são as características sortivas da MMT K-10, o material possui uma carga permanente negativa em sua superfície, devido as substituições isomórficas, bem como seu ponto de carga zero (PCZ) em $\text{pH} < 3,0$ (KOSMULSKI, 1956, p. 575).

O PCZ indica a faixa de pH em que a superfície do argilomineral apresenta carga zero, sendo os íons determinantes de potencial H^+ e OH^- . Se o valor de pH do argilomineral for maior que o PCZ, o material sorvente estará carregado negativamente, dessa forma, diante da faixa de pH estudada confirma-se a

expectativa da MMT K-10 em se comportar como uma fase sortiva catiônica (TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Associando estes aspectos pode-se afirmar que os sítios responsáveis pela sorção das espécies de Te na fase ligante não dependem do pH, pois, estes estarão carregados negativamente em pH 6-8, como é o caso dos grupos SiO^- e AlO^- que formam complexos de esfera externa, dessa forma, a variação na concentração de íons H^+ e OH^- do meio não influenciará no processo sortivo.

O aumento da força iônica também não influenciou no processo sortivo, uma vez que os íons Na^+ irão ocupar preferencialmente os sítios carregados negativamente na montmorilonita. Por ser um íon facilmente trocável, sua presença não influenciará de forma efetiva a sorção de outras espécies. Os íons Cl^- devido sua carga negativa não apresentam afinidade de sorção pela fase ligante.

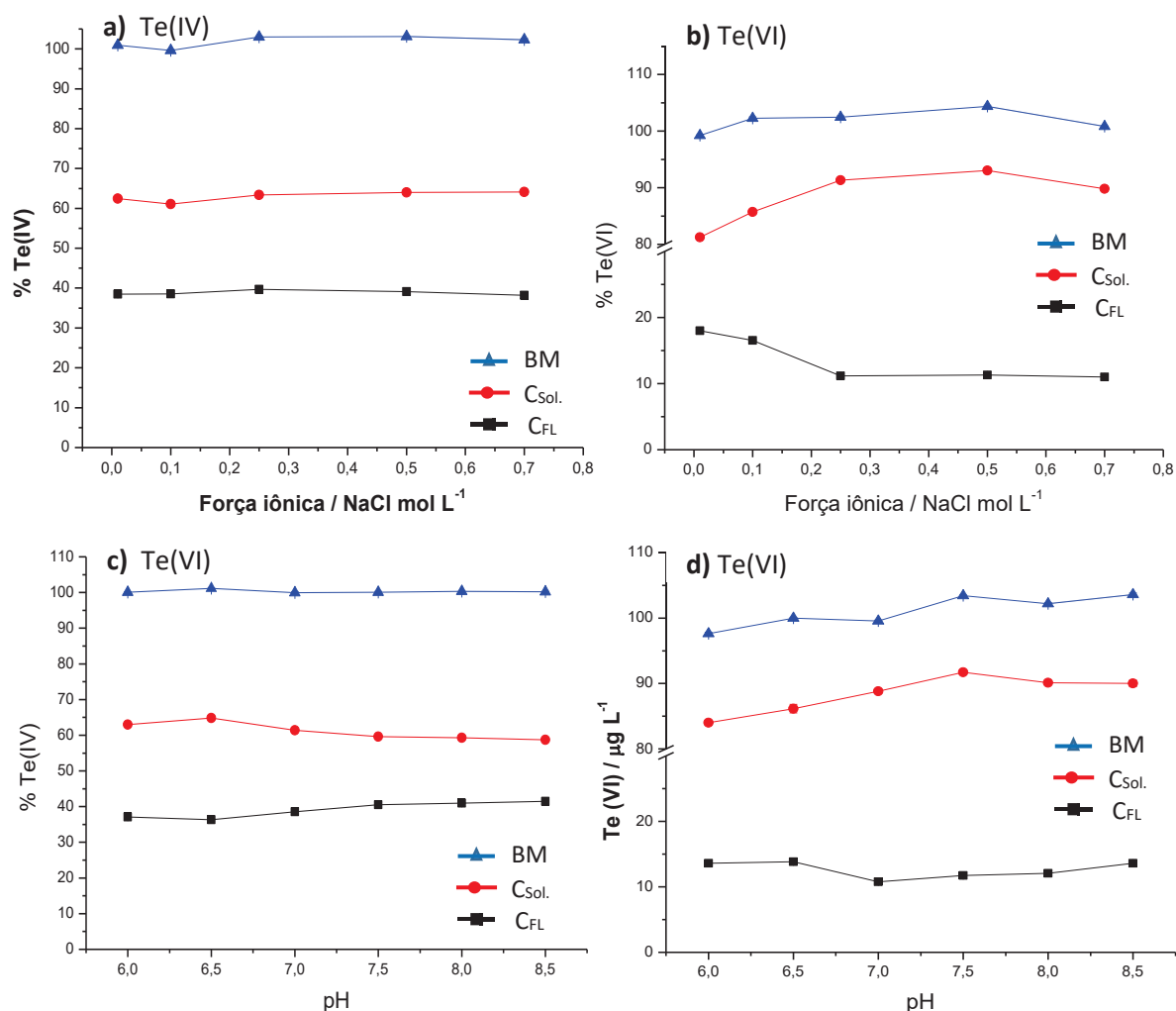
Diante dos resultados pode-se afirmar que a fase ligante proposta pode ser utilizada para pré-concentração das espécies estudadas em águas naturais, tanto em água doce como água salgada, uma vez que a faixa de pH e força iônica estudadas abrangeu as duas matrizes.

5.5 ELUIÇÃO DAS ESPÉCIES DE Te DA FASE LIGANTE

Para a eluição das espécies de Te da fase ligante empregou-se HCl 6,0 mol L^{-1} . Para essa condição foram consideradas as seguintes etapas: a otimização instrumental, em que a concentração ótima de HCl para a geração do hidreto volátil de Te(IV) foi de 6,0 mol L^{-1} , e a utilização do mesmo ácido e concentração na etapa de redução de Te(VI) .

O processo dessortivo foi avaliado através dos balanços de massa, realizados a partir da determinação da concentração das espécies nos sobrenadantes em cada estudo. Os resultados evidenciaram a eficiência do processo de eluição, como apresentado no Gráfico 9.

GRÁFICO 9 – BALANÇOS DE MASSA PARA Te(IV) E Te(VI) PARA OS ESTUDOS DE FORÇA IÔNICA E pH.



FONTE: A autora (2018).

LEGENDA: BM: Balanço de Massa; C_{sol.}: Concentração de Te na solução sobrenadante; C_{FL}: Concentração sorvida pela fase ligante.

NOTA: Balanço de massa calculado pela soma da concentração dos analitos sorvidos pela fase ligante e a concentração dos analitos nas soluções sobrenadantes. Concentração inicial das soluções no estudo 10 µg L⁻¹ (n=3).

Os gráficos, apresentados acima, evidenciam que não houve perda dos analitos durante a realização do protocolo analítico como, por exemplo, adsorção nas paredes do frasco. Estes resultados também corroboram com a escolha da concentração de HCl no CVG, a concentração elevada de HCl assegurou um meio reacional ótimo, isento de interferentes sortivos, garantindo que todo o Te presente em solução foi convertido em seu respectivo hidreto.

Os processos de extração de espécies metálicas em argilominerais não são padronizados, pois dependem do tipo de extrator e da interação do analito com o argilomineral. Geralmente esses métodos envolvem o uso de diferentes extratores que podem ser empregados em separado ou em conjunto, dependendo da sua

finalidade. A extração com ácidos, como HNO_3 , HCl , CH_3COOH , estão entre as formas mais comuns empregadas nos processos de extração de espécies inorgânicas (DOS ANJOS, 2010; RAURET, 1998). A escolha do ácido para esses processos também leva em consideração a técnica analítica a ser aplicada na determinação das espécies metálicas.

Associado a eluição ácida, foi adotado neste estudo o sistema de extração assistida por ondas ultrassônicas. Neste processo, o fenômeno que auxilia na lixiviação das espécies da fase sólida é a cavitação, que consiste no estresse induzido no líquido quando da passagem de uma onda acústica de alta potência, a qual leva à produção de bolhas de dimensão micrométrica no meio líquido irradiado. As dimensões destas bolhas aumentam e diminuem nas consecutivas fases de compressão e rarefação da onda acústica, acarretando no colapso ao atingirem uma dada dimensão.

A presença de sólidos no meio irradiado pelos ultrassons resulta na formação de bolhas de cavitação nas vizinhanças do sólido, no momento do colapso, formam-se microjatos que são preferencialmente direcionados para o material em suspensão, levando à desagregação do mesmo. Como consequência, ocorre a redução do tamanho das partículas do material sólido, o aumento da área superficial e a agitação do meio, resultando em maior transferência de massa e aumento da taxa de extração pela melhora na acessibilidade do solvente (KRUG, 2010; CHEMAT *et al.*, 2017).

5.6 REDUÇÃO DE Te(VI) A Te(IV) ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

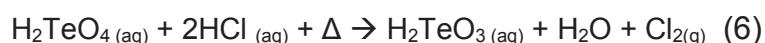
A especiação de Te(IV) em águas pelo sistema CVG requer uma etapa de redução, visto que somente a partir da espécie tetravalente é gerado o hidreto volátil (H_2Te). O processo de redução é empregado após a etapa de eluição, a partir deste procedimento é possível determinar Te total na amostra, sendo a concentração de Te(VI) obtida a partir da diferença entre a concentração de Te total e Te(IV) .

Para a redução de Te(VI) três métodos principais são empregados i) HCl concentrado (CAVA-MONTESINOS *et al.*, 2003); ii) adição de KBr em meio ácido (RÓDENAS-TORALBA, MORALES-RUBIO e DELA-GUARDIA, 2005); e iii) adição de KI em meio ácido, todos empregando redução assistida por micro-ondas. Um

quarto método também é relatado, utiliza iii) redutores orgânicos (toureia ou cisteína) com TiCl_3 . Estes métodos são geralmente empregados quando se utiliza o sistema de determinação por CVG.

A espécie a ser reduzida é o telurato (TeO_4^{2-}), que em meio ácido se apresenta na forma de H_2TeO_4 , um forte agente oxidante, que por ação de aquecimento rigoroso, proporcionado pelas micro-ondas, e pela presença de HCl acaba por promover a reação de oxiredução. O método aplicado neste trabalho, dentre os métodos adotados de redução, se faz o mais vantajoso uma vez que o uso de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ já é adotado desde a etapa de extração e será novamente empregado na etapa de geração do hidreto volátil.

O procedimento de redução empregado foi baseado no estudo de Yildirim *et al.*, (2002), cuja reação química de redução é apresentada pela reação química (6).



FONTE: GREENWOOD E EARNSHAW, 1994.

A elevada temperatura na solução é atingida graças as micro-ondas, ondas eletromagnéticas de elevada energia. A interação da radiação eletromagnética com os íons e com o solvente (água + ácido) provocam o movimento molecular que resulta no aquecimento da solução.

Alguns parâmetros instrumentais foram adaptados para o equipamento de micro-ondas utilizado neste estudo, como os tempos de rampa de aquecimento e potência. A potência (1800 W) foi mantida a mesma utilizada na rotina de uso do equipamento, e o tempo de rampa precisou ser estendido para que fosse possível atingir a temperatura desejada com a potência empregada. Ao final do processo de redução, Yildirim *et al.*, (2002) necessitaram diluir as amostras para atingir a concentração desejada, o que não foi necessário neste estudo, uma vez que a concentração utilizada é a mesma a ser empregada no sistema CVG, não sendo necessário uma segunda entrada de ácido no sistema, minimizando o uso de reagentes e a geração de resíduos.

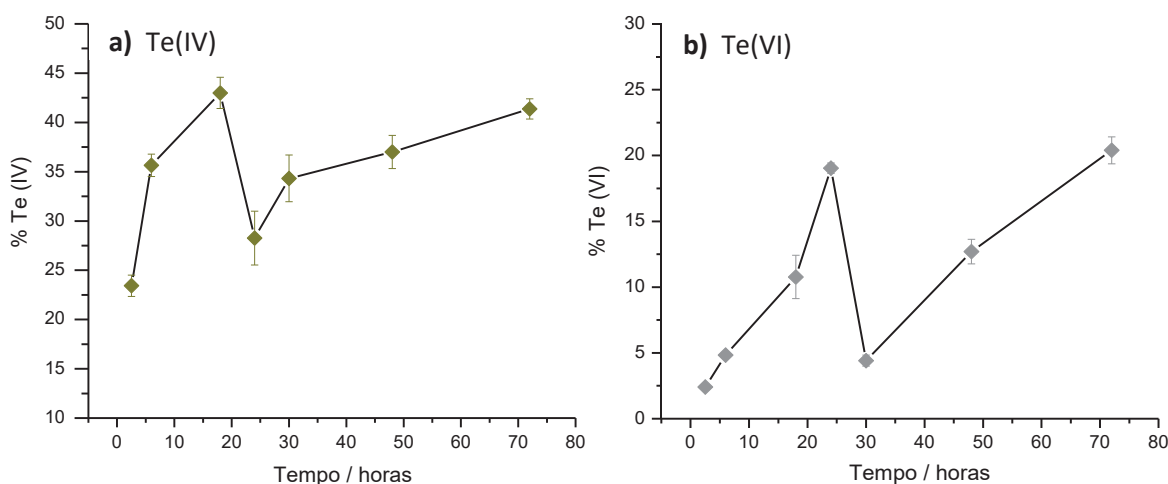
A avaliação do processo de redução foi realizada com base nos balanços de massa efetuados em cada estudo, onde tanto o extrato da fase ligante como o sobrenadante das soluções utilizadas nos estudos de Te(VI) foram submetidos ao processo de redução. Com a aplicação deste método foi possível atingir taxas de

redução de Te(VI) de 100%, observadas através dos balanços de massa apresentados no Gráfico 9 b) e d).

5.7 COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE MMT K-10 EM ÁGUA SALINA SINTÉTICA

Para melhor compreender os mecanismos de sorção das espécies de Te pela fase ligante de MMT K-10 e avaliar o melhor tempo de contato para proporcionar uma eficiente sorção, o comportamento da fase foi estudado em diferentes tempos de aplicação. As fases ligantes foram expostas a soluções de Te(IV) e Te(VI) de 2,5 horas a 72 horas sob agitação constante, os resultados são apresentados no Gráfico 10.

GRÁFICO 10 - COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE, EFEITO DO TEMPO DE APLICAÇÃO.



FONTE: A autora (2017).

NOTA: Porcentagem de Te(IV)/Te(VI) sorvidas pela fase ligante após 2,5 a 72 horas de aplicação em soluções dos analitos de concentração inicial $10 \mu\text{g L}^{-1}$. As barras de erro representam o desvio padrão ($n=3$).

Os gráficos indicam que a sorção das espécies de Te(IV) atingiu um equilíbrio após 18 horas de aplicação, no entanto, após este tempo ocorre o decaimento na capacidade sortiva, que volta a atingir o equilíbrio após 72 horas. O mesmo comportamento é visto para as espécies de Te(VI), no entanto, o tempo para se atingir o primeiro equilíbrio aumenta para 24 horas.

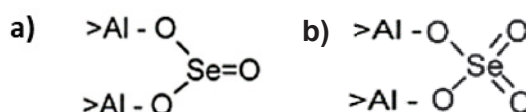
Desse modo, pode se inferir que, os mecanismos de sorção da fase ligante podem estar relacionados à ocorrência de interações fracas com as espécies de Te. Estas interações podem não ser suficientemente fortes para manter as espécies

na fase ligante, fazendo com que sejam dessorvidas e estejam disponíveis novamente em solução para assim serem resorvidas.

Com base na literatura (PEAK, SAHA e HUANG 2006; ZHU, 2018; DOS ANJOS, *et al.*, 2017), a sorção de oxiânions de Te por montmorilonita deve ocorrer com a formação de complexos de esfera interna, a partir de interações eletrostáticas fracas, do tipo Van der Waals, entre os oxiânions e o átomo de Al presente nas montmorilonita, sendo este um dos mecanismos responsáveis pela sorção de espécies metálicas no argilomineral.

Peak, Saha e Huang (2006) estudaram a sorção de selenito (SeO_3^{2-}) em montmorilonita na faixa de pH 4-6. O mecanismo de sorção proposto menciona a formação de complexos de esfera interna, a partir de interações eletrostáticas fracas diretamente com Al das lamelas octaédricas. Para o selenato (SeO_4^{2-}), o mecanismo de sorção ocorre de forma análoga ao proposto para selenito, como apresentado na Figura 21.

FIGURA 21 – MECANISMO DE SORÇÃO DE OXIÂNIONS DE Se EM MMT.



FONTE: Adaptada de PEAK, SAHA e HUANG (2006).

LEGENDA: Mecanismo de sorção de oxiânions de a) Se(IV): $[\text{SeO}_3^{2-}]$ e oxiânions de b) Se(VI): $[\text{SeO}_4^{2-}]$ em montmorilonita a partir da formação de complexos de esfera interna.

Do mesmo modo, Zhu *et al.*, (2018) estudaram a sorção de oxiânions de vanádio em montmorilonita, na faixa de pH 4-10. O mecanismo descrito para a sorção de H_2VO_4^- seria a partir da formação de complexos de superfície, por interações fracas com os átomos de S e Al dos grupos SO^- e AlO^- . Para os autores, os íons Na^+ também desempenham um papel importante, atuando como pontes. A superfície da montmorilonita carregada negativamente atrai eletrostaticamente íons Na^+ presentes no meio, que por sua vez estabelecem interações com os oxiânions de vanádio. DOS ANJOS *et al.*, (2017) também relataram que espécies de V(V) (HVO_4^{2-}) e As(V) (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-}) são sorvidas pela montmorilonita por meio da formação de complexos de esfera interna.

Considerando que a montmorilonita utilizada na fase ligante está saturada com íons Na^+ , pode-se considerar as pontes de Na um dos mecanismos de sorção

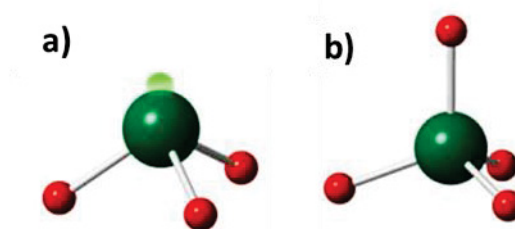
das espécies de Te, os quais estabelecem interações a partir de atrações eletrostáticas, levando a sorção das espécies.

A partir destes relatos, e considerando as semelhanças químicas entre Te e Se, e dos oxiânions de V, a sorção das espécies de Te pode seguir os mesmos mecanismos propostos pelos autores, uma vez que não se tem na literatura informações acerca da sorção das espécies investigadas neste trabalho por montmorilonita.

Outro fator que confirma o mecanismo proposto é o fato que, mesmo o Te(IV) possuindo um par de elétrons desemparelhado, como indica sua estrutura de Lewis na Figura 22, este não é o responsável pela interação com o Al da estrutura da montmorilonita. Pela teoria de ácidos e bases duras e moles de Pearson, o Al^{3+} é classificado como um ácido duro, sendo assim possui preferência por bases duras (BREZONIK e ARNOLD, 2011).

Entre os átomos de Te e oxigênio presentes na estrutura de TeO_4^{2-} e ambos possuindo cargas negativas, a preferência será pela interação entre Al e oxigênio, pois oxigênio possui um caráter mais duro que o Te. Já as interações entre o Al e os oxiânions de Te(VI) ocorrem a partir de interações entre as cargas negativas presentes nos átomos de oxigênio (BREZONIK e ARNOLD, 2003).

FIGURA 22 – ESTRUTURAS DE LEWIS PARA OXIÂNIONS DE Te.



FONTE: Adaptada de CHRISTY e KAMPF (2016).

NOTA: a) estrutura de Lewis para $[\text{TeO}_3^{2-}]$ Te(IV); e em b) estrutura de Lewis para $[\text{TeO}_4^{2-}]$ Te(VI).
 LEGENDA: Esferas em verde representam átomos de Te; esferas em vermelho representam átomos de oxigênio; nuvem em verde claro representa o par de elétrons desemparelhado do Te.

A diminuição na sorção observada no Gráfico 10 a) e b) pode estar relacionada a estas interações fracas, estabelecidas na sorção dos oxiânions. A sorção em superfícies sólidas é estabelecida a partir de uma quimissorção, que são interações equivalentes a formação de ligações covalentes ou sorções fracas, como interações do tipo Van der Waals, sendo que, quando a interação é

estabelecida por interações fracas pode ocasionar um processo de dessorção, como visto nos resultados obtidos (GUPTA e BHATTACHARYYA, 2011).

Os resultados deste estudo também evidenciaram a lenta cinética de sorção, sendo necessário no mínimo 18 horas de contato para Te(IV) e 24 horas de contato para Te(VI) para se atingir o equilíbrio sortivo. Isto se deve as repulsões de cargas entre o sorbato e sorvente, que acabam se sobrepondo às interações estabelecidas entre estes que levam a sorção.

Nos casos onde a cinética de sorção é mais lenta o mecanismo é controlado por um processo químico e a eficiência do sorvente pode ser influenciada pelas interações do sorbato com a superfície. No caso dos oxiânions, devido a MMT K-10 estar carregada negativamente em pH 7-8 ocorrem repulsões de cargas entre superfície do sorvente e os oxiânions de Te, o que leva a demanda por um maior tempo para se estabelecer as interações necessárias para ocorrer a sorção das espécies.

5.8 DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ELUIÇÃO (f_e) PARA AS ESPÉCIES DE Te

Para que a fase ligante de MMT K-10 imobilizada em hidrogel de agarose possa ser empregada no DGT para pré-concentração de espécies de Te em águas salinas, é desejável que este apresente desempenho satisfatório no processo de sorção e dessorção destas espécies. Em função da aplicação, pela primeira vez, da fase ligante nesta matriz se faz necessário verificar a eficiência no que se refere a sorção, assim como avaliar a dessorção e finalmente determinar o fator de eluição das espécies na fase ligante.

O fator de eluição ou recuperação é usado para corrigir possíveis efeitos da eluição incompleta da matriz, o seu uso é importante principalmente em amostras nas quais a concentração das espécies é desconhecida. A sua determinação é feita a partir de estudos de sorção e dessorção na matriz proposta (CHOSTAK *et al.*, 2015). Avaliando-se os resultados apresentados na Tabela 4, observa-se uma diferença na sorção entre as espécies de Te.

TABELA 4 – MÉDIA DE SORÇÃO E DESSORÇÃO EM PORCENTAGEM PARA AS ESPÉCIES DE Te E FATOR DE ELUIÇÃO (f_e) (n=3).

Espécie	Sorção	Dessorção	f_e
Te(IV)	40±3%	100±1%	1,0±0,1
Te(VI)	10-20±2%	99±1%	0,99±0,01

FONTE: A autora (2018).

A diferença na porcentagem de sorção pode estar relacionada a baixa afinidade com a fase ligante e as características químicas das espécies. Com base nos prováveis mecanismos de sorção da fase, discutidos no tópico 5.7, a existência de um par de elétrons isolado na estrutura dos oxiânions de Te(IV) pode levar a um ligeiro aumento na afinidade ocasionando uma maior retenção destes na fase ligante, uma vez que o mecanismo de sorção por pontes de Na^+ pode ser levado em consideração. Como a estrutura dos oxiânions de Te(VI) não apresenta esta densidade negativa extra, a afinidade com a fase sorvente deve ser menor. O tamanho das espécies também é levado em consideração, uma vez que a estrutura de TeO_3^{2-} é menor que a de TeO_4^{2-} , o que pode facilitar na permeação das espécies pela fase ligante.

Dos Anjos (2010) estudou a sorção de V(V) e As(V) em montmorilonita, e constatou que a porcentagem de sorção para estas espécies formadoras de oxiânions foi de 14±3% e 36±3% respectivamente, o que corrobora com os resultados obtidos neste estudo, indicando a baixa afinidade dos oxiânions com a fase ligante ocasionando baixas porcentagens de sorção.

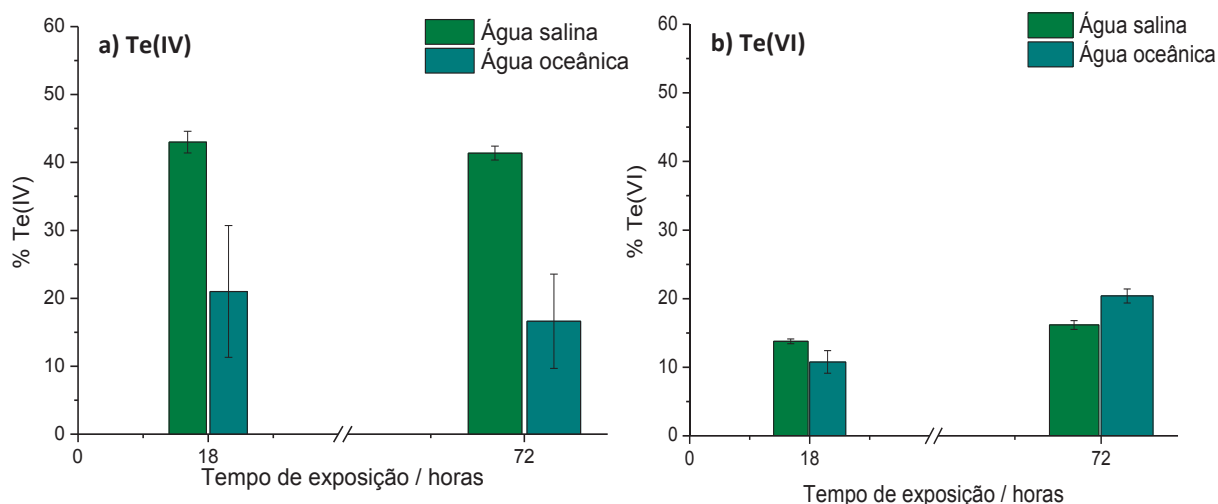
O elevado valor do fator de eluição para ambas as espécies também atestou a baixa afinidade entre sorbato e sorvente, não havendo a formação de ligações fortes entre ambos capazes de manter as espécies retidas na fase. Este valor também sugere que o processo de eluição das espécies foi eficiente, onde toda a fração sorvida pela fase foi eluída utilizando o método proposto, sendo a concentração do ácido juntamente com o sistema de ultrassom eficientes para esta finalidade.

5.9 INTERFERÊNCIAS IÔNICAS EM ÁGUA OCEÂNICA SINTÉTICA

O estudo teve como intuito a avaliação da interferência iônica na sorção dos oxiânions de Te pela fase ligante, uma vez que uma das matrizes de interesse para

a realização da análise de especiação, água do mar, é composta majoritariamente por sais inorgânicos. Os resultados da sorção são apresentados no Gráfico 11.

GRÁFICO 11 – COMPORTAMENTO SORTIVO DA FASE LIGANTE NA PRESENÇA DE ÍONS INTERFERENTES.



FONTE: A autora (2017).

LEGENDA: Porcentagem de Te(IV)/Te(VI) sorvida pela fase ligante em água salina e água oceânica sintética. Concentração inicial da solução de Te $10 \mu\text{g L}^{-1}$.

NOTA: Íons interferentes estudados: Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , K^{+} e Na^{+} .

As barras de erro representam o desvio padrão ($n=3$) para 95% de confiança.

Os resultados indicaram uma diminuição na porcentagem de sorção para os oxianions Te(IV), que até o momento era de cerca de 40%, passando a 20% na presença dos íons interferentes. O mesmo comportamento também foi observado quando houve o aumento do tempo de aplicação, de 18 para 72 horas. Era de se esperar que a especiação de oxianions por montmorilonita sofresse grande influência oriunda da matriz, uma vez que as águas oceânicas são compostas majoritariamente por cátions como Na^{+} , Mg^{2+} , K^{+} e Ca^{2+} estes irão ocupar os sítios disponíveis na montmorilonita influenciando a sorção dos oxianions.

A formação de sais neutros como M_xTeO_4 ou M_xTeO_3 (onde M se refere a um cátion monovalente ou divalente e X ao número de cátions) ocorre somente em meios altamente alcalinos, não sendo possível a formação destas espécies em matrizes aquosas que apresentam valor de pH próximo a neutralidade. Dessa forma, em águas oceânicas prevalece a formação de espécies de Te de carga negativa, o que leva a considerar que não ocorre a formação de outras espécies de Te que poderiam consumir os oxianions do meio, indicando que o Te possa estar presente em matrizes aquosas como espécies lábeis, complexadas ao material particulado, ou ainda como organotelurídeos.

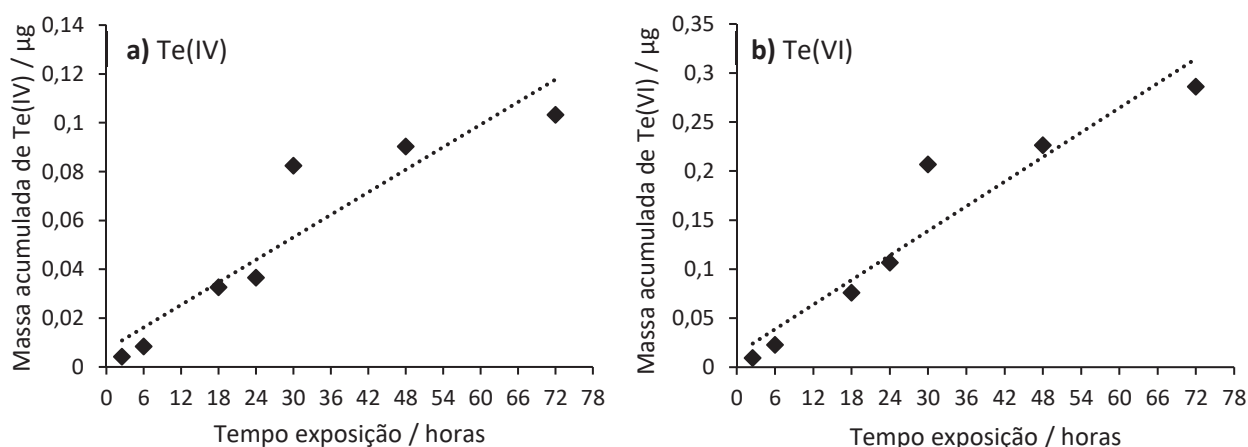
O mesmo comportamento não foi observado para sorção de oxiânions de Te(VI). Levando em consideração seu mecanismo de sorção e sua estrutura de Lewis, estes não irão sofrer interferências significativas dos cátions, pois, a fase ligante apresenta baixa afinidade por esta espécie, acarretando em não ocorrer a sorção.

5.10 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE PARA AS ESPÉCIES DE Te

Como verificado nos estudos realizados por CHOSTAK *et al.* (2015), o dispositivo DGT com a fase ligante de MMT K-10 segue a primeira lei de difusão de Fick. Para se obter a concentração dos analitos em águas, com o uso do dispositivo DGT modificado, é necessário a determinação do coeficiente de difusão dos analitos, este valor é importante na equação (4), em que se obtém a concentração das espécies no meio amostrado.

O valor dos coeficientes de difusão aparente das espécies de Te foram determinados através do experimento em que se avalia a massa acumulada do analito no DGT em função do tempo de aplicação do dispositivo. Assim, o Gráfico 12 mostra os resultados do experimento em águas salinas.

GRÁFICO 12 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA MASSA ACUMULADA DAS ESPÉCIES DE Te NO DISPOSITIVO DGT EM FUNÇÃO DO TEMPO DE APLICAÇÃO, CURVA PARA DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO APARENTE.



FONTE: A autora (2018).

NOTA: Massa acumulada de Te(IV)/Te(VI) no dispositivo DGT com fase ligante de MMT K-10 e fase difusiva de agarose, em função do tempo de aplicação do dispositivo.

Os coeficientes de determinação revelaram uma relação linear entre os parâmetros estudados (Te(IV) $r^2=0,9220$ e Te(VI) $r^2=0,9536$). Isso corrobora que o dispositivo com a fase de ligação, MMT-K10 imobilizada em agarose, juntamente com a fase difusiva de agarose, segue a primeira Lei de difusão de Fick para a sorção de espécies de Te, o que permite determinar o coeficiente de difusão dessas espécies no gel de agarose.

Não há dados da literatura, até o momento, de valores de coeficiente de difusão para espécies de Te em meio aquoso, sendo assim, foi necessário a determinação destes valores para que fosse possível a aplicação do dispositivo para especiação de Te em águas. Com base nos coeficientes angulares das curvas do Gráfico 12 e aplicando a equação (5), foi possível determinar os coeficientes de difusão apresentados na Tabela 5.

TABELA 5 - COEFICIENTES ANGULARES (a) E OS RESPECTIVOS COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO DAS CURVAS (R^2), ASSIM COMO OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO (D) PARA AS ESPÉCIES DE Te.

Espécie	Coeficiente angular (a) ($\mu\text{g s}^{-1}$)	R^2	D ($10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) a 25 °C
Te(IV)	$4,16 \cdot 10^{-7}$	0,9220	1,28
Te(VI)	$1,16 \cdot 10^{-6}$	0,9536	3,59

FONTE: A autora (2018).

O coeficiente de difusão revela a facilidade com que as espécies se movem em um determinado meio, os valores obtidos para as espécies de Te são desiguais evidenciando as diferentes interações das espécies com a fase difusiva.

A fase difusiva do dispositivo DGT neste trabalho é composta pelo hidrogel de agarose, que é formado por uma estrutura emaranhada de polissacarídeos, feitos de repetições de unidades de agarobiose, possuindo sítios de ligação carregados negativamente resultante da presença de grupos sulfonatos, sulfonato de ésteres, piruvato cetil e grupos funcionais carboxílicos. A presença destes sítios negativos provoca a formação de interações eletrostáticas de atração com cátions e repulsão por ânions, sendo que estas interações dependentes do pH (GOLMOHAMADI, DAVIS e WILKINSON, 2012; WAHG, *et al.*, 2016; ZHANG e DAVISON, 1995)

Em pH 6-8 espera-se que o hidrogel esteja carregado negativamente, os oxianions de Te(IV) por possuírem um par de elétrons desemparelhado deverão sofrer maior repulsão de cargas negativas quando difundem pelo hidrogel que as

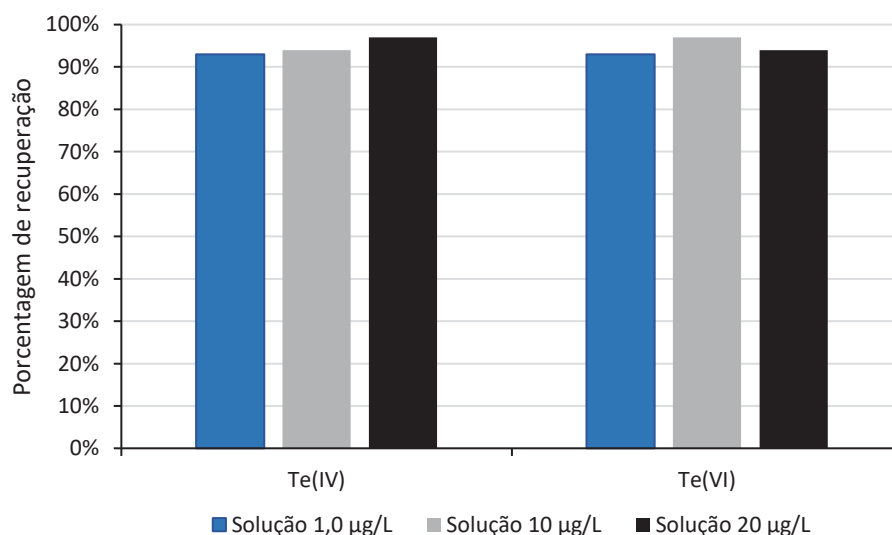
espécies de Te(VI), no entanto, ambas as espécies sofreram repulsões eletrostáticas durante o processo difusional. Dessa forma, os valores de coeficiente de difusão destas espécies podem ser atribuídos a repulsões entre as cargas negativas presentes no hidrogel e os oxiânions de Te, que acabam por afetar o gradiente de concentração, que é diminuído.

Em comparação com valores de coeficiente de difusão aparente em hidrogel de agarose de elementos formadores de oxiânions, como V(V) ($2,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) e As(V) ($4,8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), determinados por Dos Anjos, Abate e Grassi (2017) empregando a mesma metodologia deste estudo, os valores para as espécies de Te estão próximos ao relatado, confirmando os aspectos do processo difusional.

5.11 ESTUDO DE RECUPERAÇÃO COM DGT

Com o intuito de avaliar a exatidão das medidas realizadas com o dispositivo DGT com a fase ligante de MMT K-10 para espécies de Te em água marinha, foi realizado o estudo de recuperação, sendo os resultados apresentados no Gráfico 13.

GRÁFICO 13 – AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO DISPOSITIVO DGT NA SORÇÃO DAS ESPÉCIES DE Te EM ÁGUA MARINHA NATURAL EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE Te(IV) E Te(VI).



FONTE: A autora (2019).

LEGENDA: Barras em azul representam a porcentagem de recuperação em solução de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$; Barras em cinza representam a porcentagem de recuperação em solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$; Barras em preto representam a porcentagem de recuperação em solução de $20 \mu\text{g L}^{-1}$.

As percentagens de recuperação para as duas espécies permaneceram na média de 94% para Te(VI) e 95% para Te(IV), resultados satisfatórios que demonstram a precisão e exatidão do dispositivo na determinação da concentração das espécies de Te na matriz natural, permanecendo dentro da faixa do percentual apresentado pelo dispositivo comercial, que é de $90\% \pm 10$ (DGT RESEARCH, 2018). Estes valores foram calculados empregando os coeficientes de difusão determinados anteriormente.

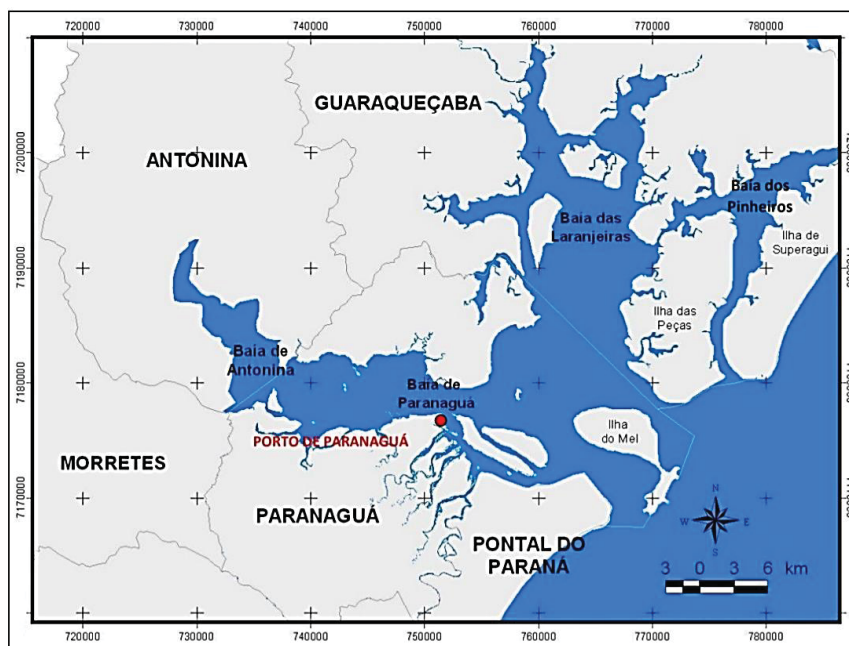
Estes resultados evidenciam a credibilidade dos valores de fator de eluição obtidos, possibilitando o uso destes nos cálculos de concentração das espécies no DGT. Os resultados mostram que o dispositivo pode ser empregado na especiação de Te em águas naturais, pois oferece exatidão necessária, mesmo em concentrações em níveis baixos.

5.12 ESPECIAÇÃO REDOX DE Te EM ÁGUAS NATURAIS

Com o objetivo de aplicar o protocolo analítico desenvolvido neste trabalho, e utilizar o dispositivo com a fase ligante de MMT-K10 imobilizada em hidrogel de agarose na determinação de espécies de Te em amostras de águas naturais, foram realizadas coletas em diferentes pontos do litoral paranaense e da região de Curitiba.

O primeiro local onde foram realizadas as coletas pertence ao Complexo Estuarino de Paranaguá, constituído pelas Baías de Antonina, Paranaguá, Laranjeiras e Pinheiros (FIGURA 23) (ADMINISTRAÇÃO DOS PORTOS DE PARANAGUÁ E ANTONINA - APPA, 2012).

FIGURA 23 – COMPLEXO ESTUARINO DE PARANAGUÁ.



FONTE: ADMINISTRAÇÃO DOS PORTOS DE PARANAGUÁ E ANTONINA - APPA, 2012.

Estes locais constituem corpos de água costeiros, um espaço que sofre influências do ambiente terrestre e marinho, estas regiões são sujeitas a sofrerem impactos ambientais diretos causados pela poluição por fontes antrópicas, como o descarte de esgoto doméstico e lixo, prática que pode ocasionar a contaminação das águas por metais que apresentam elevada toxicidade frente a seres vivos.

Próximo a esta região está instalado o Porto de Paranaguá, o maior porto graneleiro da América Latina, a circulação de navios nesta região também contribui para a contaminação das águas por metais, oriundos dos navios. Estas características fizeram com que a região de Paranaguá fosse a escolhida como ponto de estudo.

O segundo e terceiro pontos de estudo foram as praias de Pontal do Paraná e Caiobá, estas regiões são banhadas diretamente pelo Oceano Atlântico, o que confere grande caráter turístico. As duas orlas possuem uma característica em comum: elevado grau de urbanização, o que confere risco de contaminação por fontes antrópicas.

As amostras de água de menor força iônica foram coletadas em parques da região de Curitiba, que apresentam grande circulação de pessoas e se localizam próximos a rios, como o Parque das Águas que recebe as águas do Rio Iraí, e o Parque Náutico, que faz parte do complexo Parque Regional do Iguaçu (PREFEITURA DE CURITIBA, 2019).

Com o intuito de se realizar uma especiação *in situ* os dispositivos foram expostos a regiões de água doce, no lago do Tecpar, e em águas oceânicas próximo da passagem de navios ao Porto de Paranaguá.

Em todas as amostras de águas analisadas não foi encontrado a presença de Te acima do limite de detecção do método instrumental, exceto para a amostra coletada em Paranaguá, em que foi determinada a presença majoritária de espécies de Te(IV) na concentração de $1,39 \mu\text{g L}^{-1}$. Esta concentração foi obtida, matematicamente, aplicando as equações (1) e (4), empregando os coeficientes de difusão aparente determinados anteriormente, que forneceram a concentração lábil da espécie no meio aquoso.

Espera-se que as espécies de Te em meios estuarinos esteja, em sua maior parte, complexada ao material particulado devido sua baixa estabilidade na coluna d'água e da presença em maior concentração de material particulado em regiões estuarinas do que em águas oceânicas, apresentando tendência na formação de complexos com Fe e Al. No entanto, se tratando de uma região de estuário a mistura de águas oceânicas e doces altera a constituição das águas nesta região, influenciando na labilidade das espécies e com isso sua concentração.

A atividade antrópica intensa da região pode ter contribuído para a presença de Te, onde constatou-se a movimentação de diferentes embarcações, destinadas a pesca e lazer, além de ser uma região próxima ao porto de Paranaguá onde circulam elevado número de navios de grande porte oriundos de várias partes do mundo. No entanto, não foi constatado a presença de lixo ou descarte de esgoto doméstico nas águas ou na costa. Isso permite inferir que a presença de Te nestas águas possa ser devido a presença dos navios.

Os navios são fabricados com grandes chapas de aço, que por vezes recebem a adição de outros elementos a fim de conferir diferentes propriedades ao aço, dentre estes elementos estão Al, Mg, Mo, Nb e Ti. O Te também é utilizado como aditivo em ligas de aço, como também em ligas de cobre, ferro e chumbo com o intuito de melhorar a resistência mecânica, durabilidade e diminuir a ação corrosiva, sendo esta a aplicação de cerca de 15% de todo o telúrio consumido no mundo. Ribeiro, Ocampo e Pereira (2017) estudaram a reciclagem de navios e embarcações e os perigos que esta prática pode acarretar ao meio ambiente. Após estudos, os autores chegaram a uma lista dos materiais oriundos do desmonte de navios, sendo os principais metais e ligas, e constataram a presença de Te como

um dos metais oriundos de ligas utilizadas em navios. Dessa forma, pode-se inferir a presença de embarcações acabam por liberar para o meio aquático, através da lixiviação, traços de Te, que são utilizadas no melhoramento das peças empregadas nestas embarcações.

A realização de amostragens *in situ* em águas oceânicas é desafiadora, muitas são as interferências do meio no momento da amostragem, como ventos fortes, a força das águas, a passagem de embarcações, os animais que vivem na região, a atividade humana, entre outros. Pela primeira vez, foi realizada uma amostragem *in situ* com o dispositivo DGT com a fase ligante de MMT K-10 em águas oceânicas, de modo a avaliar o comportamento do dispositivo e as barreiras deste tipo de amostragem, como exemplo, em um destes pontos decorrido o tempo de amostragem não foram encontrados os dispositivos DGT, sendo possível que alguns destes fatores possa ser o responsável pelo desaparecimento dos dispositivos.

A realização da especiação *in situ* possui elevada importância no entendimento da atividade de elementos químicos em águas, pois, é no meio natural que ocorrem reações que não são reproduzíveis em laboratório. No entanto, não se consegue controlar o meio amostrado, sendo passivo de interferências, o que faz com que a grande parte das amostragens seja realizada em ambiente controlado.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Diante da recente problemática envolvendo o uso de elementos químicos menos usuais da tabela periódica, e que devido ao aumento em sua demanda estão sendo remobilizados na crosta terrestre, foi desenvolvido um estudo pioneiro de especiação, em águas naturais brasileiras, de um dos Elementos Tecnologicamente Críticos: o Te.

A técnica CVG-ICP OES para a determinação instrumental de Te(IV) e Te(VI) mostrou elevada eficiência na determinação dos analitos, sendo os parâmetros instrumentais otimizados a fim de se obter as melhores condições na determinação. A hifenação instrumental possui características atrativas se comparada aos métodos usualmente empregados para esta finalidade como ICP-MS e AFS, como o baixo custo e ampla faixa de detecção. A especiação e eliminação da matriz obtidas pelo uso da técnica conferiu maior seletividade e sensibilidade a determinação. O método analítico pode ser aplicado a matrizes de elevada complexidade, como águas oceânicas, apresentando limites de detecção e quantificação em níveis traço, de 98,0 ng L⁻¹ e 300 ng L⁻¹, respectivamente, atendendo as expectativas quanto a concentração destas espécies em matrizes aquosas.

Aliado a técnica instrumental, no presente estudo foi proposto o emprego do dispositivo DGT, que conferiu a possibilidade da realização de amostragens *in situ* dos analitos sem que fosse necessário a utilização de métodos de amostragem e armazenamento que poderiam alterar a amostra ou as espécies ali encontradas. A fase ligante proposta, o argilomineral comercial montmorilonita K-10 imobilizado em hidrogel de agarose, até o momento não havia sido estudada em água oceânica, como também não se tem relatos do uso para especiação de Te. Esta apresentou capacidade de sorção das espécies em águas salinas, sem interferências significativas de parâmetros naturais desta matriz, como pH e força iônica, entretanto, características químicas das espécies e da fase ligante limitam a sorção pelo material.

Através do uso do dispositivo DGT foi possível, pela primeira vez, a determinação do coeficiente de difusão aparente para as espécies de Te, obtendo-se recuperações na média de 95% para ambas as espécies, evidenciando a

exatidão do dispositivo nas determinações. O uso do dispositivo conferiu a pré-concentração de espécies de Te em amostras de águas naturais tanto em laboratório quanto *in situ*, possibilitando a constatação da presença de Te em águas estuarinas.

Em conclusão, o dispositivo DGT aliado ao protocolo analítico desenvolvido, pode proporcionar a determinação de Te em níveis traço em águas naturais, com sensibilidade e seletividade exigidas para a determinação de um analito tão raro como o Te.

REFERÊNCIAS

ABOLLINO, O. GIACOMINO, A. MALANDRINO, M. METASTI, E. Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. **Applied Clay Science**. v. 32, p. 227-236, 2008.

Administração dos Portos de Paranaguá e Antonina - APPA, Fundação de Ensino de Engenharia de Santa Catarina (FEESC) e Laboratório de Transporte e Logística (LABTRANS). Plano de desenvolvimento e zoneamento – PDZPO do porto de Paranaguá. Estudos ambientais, plano de desenvolvimento e zoneamento – PDZ. Florianópolis, 2012.

Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. **ASTM D 1141-98**. ASTM Internacional. Reapproved 2003.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 140, 114, 2008.

BEEG, J. D. EDELMAN, C. ZAVARIN, M. KERSTING, A. B. Sorption kinetics of plutonium (V)/(IV) to three montmorillonite clays. **Applied Geochemistry**. 96, p.131-137, 2018.

BELZILE, N. CHEN, Y. W. Tellurium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. **Applied Geochemistry**. 63, p. 83-92, 2015.

BIVER, M.; QUENTEL, F.; FILELLA, M. Direct determination of tellurium and its redox speciation at the low nanogram level in natural waters by catalytic cathodic stripping voltametry. **Talanta**, 144, p. 1007-1013, 2015.

BREZONIK, P. L. ARNOLD, W. A. **Water Chemistry**. Oxford University Press. New York. 2011.

CAVA-MONTESINOS, P. CERVERA, M. L. PASTOR, A. de LA GUARDIA, M. Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of ultratracés of selenium and tellurium in cow milk. **Analytica Chimica Acta**. 481, p. 291–300, 2003.

CHASTEEN, T. G. BENTLEY, R. Biomethylation of Selenium and Tellurium: Microorganisms and Plants. **Chemical Reviews**. 103, 1, p. 1-25, 2002.

CHEMAT, F. ROMBAUT, M. SICAIRE, A-G, MEULLEMIESTRE, A. TIXIER, A-S. F. ALBERT-VIAN, M. Ultrasound assisted extraction of food and natural products. Mechanisms, techniques, combinations, protocols and applications. A review. **Ultrasonics Sonochemistry**. 34, p. 540-560, 2017.

CHEN, Y-W. ALZHRANI, A. DENG, T-L. BELZILE, N. Valence properties of tellurium in different chemical systems and its determination in refractory environmental samples using hydride generation e Atomic fluorescence spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**. 905, p. 42-50, 2016.

CHEN, M.; WU, L.; YI, X.; YANG, K.; XIE, H. Tellurium speciation in a bioleaching solution by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Analytical Methods**, 9, p. 3061, 2017.

CHOSTACK, L. C. **Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço**. 93 páginas. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná. 2014.

CHOSTACK, L. C.; CAMPOS, M. S. de; SILVA, S. B. da; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Dispositivos DGT modificados com materiais alternativos para uso na especiação de elementos traço. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 356-363, 2015.

COBELO-GARCÍA, A. Technology-critical elements: a need for evaluating the anthropogenic impact on their marine biogeochemical cycles. International. 2014. **Meeting on the Marine Research**. Penich, Portugal. Resumo.

COBELO-GARCÍA, A.; FILELLA, M.; CROOT, P.; FRAZZOLI, C.; LAING, G. D.; OSPINA-ALVAREZ, N.; RAUCH, S.; SCHAFER, J.; ZIMMERMANN, S. COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE) - from environmental processes to human health threats. **Environ Sci Pollut Res. Research and education highlights**. 2015.

CHISTY, A. G. MILLS, S. J. KAMPF, A. R. A review of the structural architecture of tellurium oxycompounds. **Mineralogical Magazine**. v. 80(3), p. 415-545, 2016.

D'ULIVO, A. ONOR, M. PITZALIS, E. Role of hydroboron intermediates in the mechanisms of chemical vapor generation in strongly acidic media. **Anal. Chem.** 76, p. 6342-6352, 2004.

D'ULIVO, A.; MESTER, Z.; STURGEON, R. E. The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents. **Spectrochim. Acta. Part B**, v. 60, p. 423-438, 2005.

D'ULIVO, A. DEDINA, J. MESTER, Z. STURGEON, R. E. WANG, Q. WELZ, B. Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination. IUPAC Technical Report. **Pure Appl. Chem.** v. 83, n. 6, p. 1283-1340, 2011.

DAVISON, W. **Diffusive Gradients in thin-films for environmental measurements**. Cambridge University Press. 2016.

DGT® RESEARCH. Disponível em: <www.dgtresearch.com/product-category/research/>. Acesso em: 25 Set. 2018.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M.T. Comparação da labilidade de metais empregando voltametria, difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) e modelo computacional. **Química Nova**. 33, n. 06, p. 1307 – 1312, 2010.

DOS ANJOS, V. E. **Desenvolvimento e avaliação de sensores baseados em difusão em filmes finos por gradiente de concentração (DGT) para o estudo de especiação de metais em águas naturais**. 205 páginas. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G. GRASSI, M. T. Potentialy of the use of montmorillonite in diffusive gradient in thin film (DGT) devices for determination of labile species of Cu, Cr, Cd, Mn, Ni, Pb, and Zn in natural waters. **Br. J. Anal. Chem.**, 4, p. 187-193, 2011.

DOS ANJOS, V. E. ROHWEDDER, J. R. CADORE, S. ABATE, G. GRASSI, M. T. Montmorillonite and vermiculite as solid phases for the preconcentration of trace elements in natural waters: Adsorption and desorption studies of As, Ba, Cu, Cd, Co, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr, V, and Zn. **Applied Clay Science**. 99, p. 289-296. 2014.

DOS ANJOS, V. E.; ABATE, G.; GRASSI, M. T. Determination of labile species of As(V), Ba, Cd, Co, Cr(III), Cu, Mn, Ni, Pb, Sr, V(V), and Zn in natural waters using diffusive gradients in thin-film (DGT) devices modified with montmorillonite. **Anal Bioanal Chem**, 409, p. 1963-1972, 2017.

DOS SANTOS, V. C. G. **Estudo de sorção de íons Hg(II) em motmorilonita K-10**. 2012, 81 páginas. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal do Paraná, Paraná, 2012.

DOS SANTOS, E. J. **Determinação de elementos formadores de hidretos e Hg em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado**. 123 páginas. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2007.

EUROPEAN COMMISSION. Disponível em: <ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en>. Acesso em: 30 Jul. 2018.

FILELLA, M. RODRÍGUEZ-MURILO, J. C. Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? **Chemosphere**. v. 182, p. 605-616, 2017.

FISCHEROVÁ, Z., SZÁKOVÁ J., PAVLÍKOVÁ, D., TLUSTOŠ, P. The application of diffusive gradient technique (DGT) for assessment of changes in Cd, Pb, and Zn mobility in rhizosphere. **Pant Soil Environ**. 51, p. 532–538, 2005.

FROIS, S.R.; GRASSI, M.T.; FERNANDES, T.C.; BARRETO, R.A.S.; ABATE, G. Pré-concentração de Cr(III) e análise de especiação de cromo empregando montmorillonita saturada com íons potássio, **Quim. Nova**, 34, p. 462-467, 2011.

GOLDFAB, R. J. BERGER, B. R. GEORGE, M. W. SEAL, R. R. Critical mineral resources of the United States – Economic and environmental geology and prospects for future supply. **U. S. Geological Survey Professional paper**, 1802, p. R1-R27, 2017.

GOLMOHAMADI, M. DAVIS, T. A. WILKINSON, K. J. Diffusion and Partitioning of Cations in an Agarose Hydrogel. **The Journal of Physical Chemistry A**. 116, p. 6505-6510, 2012.

GHORBEL-ABID, I., JRAD, A., NAHDI, K. TRABELSI-AVADI, M. Sorption of chromium (III) from aqueous solution using bentonitic clay. **Desalination**, 246, p. 595-604, 2009.

GRAEDEL, T. E. ERDEMANN, L. Will metal scarcity impede routine industrial use. **MRS Bull**. v. 37, p. 325-331, 2012.

GREWOOD, N. N. EARNSHAW, A. **Chemistry of the Elements. Department of Inorganic and Structural Chemistry**. University of Leeds, U.K. Pergamon Press. 1994.

GUPTA, S.S.; BHATTACHARYYA, K.G.; Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review, **Advances Coll. Interf. Sci.**, 162, 39–58, 2011.

HAN, S.; NAITO, W.; HANAI, Y.; MASUNAGA, S. Evaluation of trace metals bioavailability i Japanese river waters using DGT and a chemical equilibrium model. *Water Research*, 47, p. 4880 - 4892, 2013.

HARADA, T. TAKAHASHI, Y. Origin of the difference in the distribution behaviour of tellurium and selenium in a soil-water system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72, p. 1281-1294, 2009.

HOLAK, W. Gas - Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry. **Anal. Chem.**, v. 41, n. 12, p. 1712-1713, 1969.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Revisão 5, 2016.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology – the Gold Book**. Disponível em:< goldbook.iupac.org/> Acessado em: 12 Set. 2018.

KERSANACH, M. W.; ANDRADE C.F.; de, ZHANG H.; MILANI, M. R.; NIENCHESKI, L. F. H, In situ Measurement of Trace Metals in Estuarine Waters of Patos Lago on using Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). **J. Braz. Chem. Soc.** v. 20, n. 2, p.333-340, 2009.

KOLSMULSKI, M. **Surface charging and points of zero charger**. Surfactante Science series. Vol. 145, 1092 p. 2009.

KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras. Fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1º ed. Piracicaba, São Paulo, 2010.

LUZ, A. B. da; OLIVEIRA, C. H. de. Rochas e minerais industriais. Usos e especificações. Centro de Tecnologia Mineral – CETEM. Rio de Janeiro. 2005.

MAGALHÃES, A. S. G.; ALMEIDA NETO, M. P.; BEZERRA, M. N.; FEITOSA, J. P. A. Superabsorbent hydrogel composite with minerals aimed at water sustainability. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 24, n. 2, 2013.

MAKUEI, F. M.; SENANAYAKE, G. Extraction of tellurium from lead and copper bearing feed materials and interim metallurgical products – A short review. **Minerals Engineering**, 115, p. 79-87, 2018.

MARTÍ, F. B. CONDE, F. L. JIMENO, S. A. MÉNDEZ, J. H. **Química Analítica Cualitativa**. Madri, Espanha: Editorial Paraninfo, 1994.

MENEGÁRIO, A. A. TONELLO, P. S., DURRANT S. F.,;Use of *Saccharomyces cerevisiae* immobilized in agarose gel as a binding agent for diffusive gradients in thin films. **Analytica Chimica Acta**. 683. p. 107–112, 2010.

MENEGÁRIO, A. A.; COLAÇO, C. D; YABUKI, L. N. M.; ALCÂNTARA A. L. Coeficientes de difusão de metais em materiais não convencionais (agarose e acetato de celulose) usados na técnica de difusão em filmes finos por gradientes de concentração. **Quim. Nov.** v. 35, 7, p. 1-5, 2012.

MOSCOSO-PÉREZ, C. MOREDA-PINEDO, J. LÓPEZ-MAHÍA, P. MUNIATEGUI-LORENZO, S. FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, E. PRADA-RODRIGUEZ, D. As, Bi, Se (IV), and Te (IV) determination in acid extracts of raw materials and by-products from coal-fired power plants by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry. **Atomic Spectroscopy** . 25, 5, p. 211-216. 2004.

MU'AZU, N. D. BUKHARI, A. MUNEF, K. Effect of montmorillonite content in Saudi Arabian clay on its adsorptive performance for single aqueous uptake of Cu(II) and Ni(II). **Journal of King Saud University – Science**. 2018.

NAJAFI, N. M.; TAVAKOLI, H.; ALIZADEH, R.; SEIDI, S. Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**. 670, p. 18-23, 2010.

NUSS, P.; ECKELMAN, M. J. Life cycles assessment of metals: A scientific synthesis. **PLoS one**, 9 (7), 2014.

OUBAGARANADIN, J. U. K. MURTHY, Z. V. P. MALLAPUR, V. P. Removal of Cu(II) and Zn(II) from industrial wastewater by acid-activated montmorillonite-illite type of clay. **Comptes Rendus Chimie**. 13, 11, p. 1359-1363, 2010.

PEAK, D. SAHA, U. K. HUANG, P. M. Selenite Adsorption Mechanisms on Pure and Coated Montmorillonite: An EXAFS and XANES Spectroscopic Study. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 70, p.192–203, 2006.

PELFRÊNE, A.; WATERLOT, C.; DOUAY, F.; Investigation of DGT as a metal speciation tool in artificial human gastro intestinal fluids. **Analytica Chimica Acta**. 699, p. 177–186, 2011.

PERKINS, W. T. Extreme selenium and tellurium contamination in soils--an eighty year-old industrial legacy surrounding a Ni refinery in the Swansea Valley. **Science of The Total Environment**. Vol. 412–413, 15, p. 162-169, 2011.

PINTO, A. C. OLIVEIRA, C. H. RIBEIRO, N. M. Efeito de micro-ondas na estrutura cristalina e na atividade catalítica de argilas. **Quim. Nova**. v. 31, n. 3, p. 562-568, 2008.

POHL, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. **Trends Anal. Chem.**, v. 23, n. 2, p. 87-101, 2004.

PREFEITURA DE CURITIBA. Parques e Bosques. Disponível em: <curitiba.pr.gov.br/conteudo/parques-e-bosques-smma/267> Acesso em: 12 Jan. 2019.

RAURET, G. Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment. **Talanta**. 46, p. 449–455, 1998.

RIBEIRO, N. S. OCAMPO, E. S. PEREIRA, N. N. **Reciclagem de Navios e Embarcações: um mal necessário**. Universidade Federal Fluminense. 2017. Disponível em:<researchgate.net/publication/320705804_Reciclagem_de_Navios_e_Embarcacoes_um_mal_necessario> Acesso em: 12 Jan. 2019.

ROBBINS, W. B. CARUSO, J. A. Multielement Analysis of Selected Elemental Hydrides by Chromatographically Coupled Plasma Emission Spectrometry. **Journal of Chromatographic Science**. Vol. 17, nº 7, p. 360–367, 1979.

RÓDENAS-TORALBA, E. MORALES-RUBIO, A. DE LA GUARDIA, M. Multicommutation hydride generation atomic fluorescence determination of inorganic tellurium species in milk. **Food Chemistry**. 91, p. 181–189, 2005.

ROLISOLA, A. M. C. A. SUÁREZ, C. A. MENEGÁRIO, A. A. GASTMANS, D. KIANG, C. H. COLAÇO, C. D. GARCEZ, D. L. SANTELLI, R. E. Speciation analysis of inorganic arsenic in river water by Amberlite IRA 910 resin immobilized in a polyacrylamide gel as a selective binding agent for As(V) in diffusive gradient thin film technique. **Analyst**. 139, p. 4373–4380, 2014.

Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. **ASTM D 1141-98**. ASTM International. Reapproved 2003. Disponível em: <www.astm.org/Standards/D1141.htm> Acessado em: 03 Out. 2018.

STURGEON, R. E. GUO, X. MESTER, Z. Chemical vapor generation: are further advances yet possible? **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. 382, 4, p. 881–883, 2005.

SUÁREZ, C. A. SIMONE, T. V. MENEGÁRIO, A. A. ROLISOLA, A. M. C. M. LUKO, K. L. GASTMANS, D. CONCEIÇÃO, F. D. KIANG, C. H. In situ redox speciation analysis of chromium in water by diffusive gradients in thin films using a DE81 anion exchange membrane. **Talanta**. 154, p. 299–303. 2016.

TAFUTI-CARDONA, M. EISMANN, C. E. SUÁREZ, C. A. MENEGÁRIO, A. A. LUKO, K. S. JUNIOR, E. S. In situ selective determination of methylmercury in river water by diffusive gradient in thin films technique (DGT) using baker's yeast (*Saccharomyces cerevisiae*) immobilized in agarose gel as binding phase. **Analytica Chimica Acta**. 887, p. 38–44, 2015.

TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. A geração química de vapor em espectrometria atômica. **Quim. Nova**, v. 25, n. 6B, p. 1132–1144, 2002.

TAYLOR, A. Biochemistry of Tellurium. **Biological Trace Element Research**. v. 55, 1996.

TEIXEIRA, P. C. DONAGEMMA, G. K. FONTANA, A. TEIXEIRA, W. G. Manual de Métodos de Análise de Solos. 3 ed. Embrapa, Brasília, 2017.

TEIXEIRA-NETO, E. TEIXEIRA-NETO, A. A. Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado. **Quim. Nova**. Vol. 32, nº 3, 2009.

TEMPLETON, D. M. ARIESE, F. CORNELIS, R. DANIELSSON, L. G. MUNTAU, H. van LEEUWEN, H. P. LOBINSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC recommendations 2000). IUPAC. **Pure and Applied Chemistry**. 72, 1453, 2000.

The Future of Strategic Natural Resources. Disponível em: <web.mit.edu/12.000/www/m2016/finalwebsite/problems/supplydemand.html>. Acesso em: 21 Jan. 2018a.

The Future of Strategic Natural Resources. Disponível em: <web.mit.edu/12.000/www/m2016/finalwebsite/problems/limitedaccess.html>. Acesso em: 21 Jan. 2018b.

THOMPSON, M. PAHLAVANPOUR, B. THORNE, T. The simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in waters by an inductively coupled plasma/ volatile hydride method. **Water Research**. 15, p.407-411, 1981.

URBÁNKOVÁ, K.; MOOS, M.; MACHÁT, J.; SOMMER, L. Simultaneous determination of inorganic arsenic, antimony, selenium and tellurium by ICP-MS in environmental Waters using SPE preconcentration on modified sílica. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**. 91, 2011.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2018. **Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey.** doi.org/10.3133/70194932, p. 166. Disponível em:<minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2018/mcs2018.pdf>. Acessado em: 03 Out. 2018.

WANG, Y. DING, S. GONG, M. XU, S. XU, W. ZHANG, C. Diffusion characteristics of agarose hydrogel used in diffusive gradients in thin films for measurements of cations and anions. **Analytica Chimica Acta**. 945, p. 47-56, 2016.

XIAODANAN, W. JINMING, S. XUEGANG, L. Occurrence and distribution of Tellurium in Changjiang River estuary. **Chinese Journal of Oceanology and Limnology**, v. 32, n. 2, p. 444-454, 2014.

YILDIRIM, E.; AKAY, P.; ARSLAN, Y.; BAKIRDERE, S.; ATAMAN, O. Y. Tellurium speciation analysing hydride generation *in situ* trapping electrothermal atomic absorption spectrometry and ruthenium or palladium modified graphite tubes. **Talanta**, 102, p. 59-67, 2002.

ZHANG, H.; DAVISON, W. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. **Nature**, 367, p. 546-548, 1994.

ZHANG, H.; DAVISON, W.; Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. **Analytical Chemistry**. 67, 19, p. 3391-3400, 1995.

ZHANG, H.; DAVISON, W. Diffusional characteristics of hydrogel used in DGT and DET techniques. **Analytica Chimica Acta**. 329 – 398, 1999.

ZHANG, S. DING, Y. LIU, B. CHANG, C. Supply and demand of some critical metals and present status of their recycling in WEE. **Wast Management**. v. 65, p. 113-127, 2017.

ZHU, H. XIAO, X. GUO, Z. HAN, X. LIANG, Y. ZHANG, Y. ZHOU, C. Adsorption of vanadium (V) on natural kaolinite and montmorillonite : Characteristics and mechanism. **Applied Clay Science**, 161, p. 310-316, 2018.